

JÜLICH  
FORSCHUNGSZENTRUM

1850°C / 4 h

## Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)

Kamran Said Karim





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energieforschung (IEF)  
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1)

# **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**

Kamran Said Karim

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 55

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-610-1

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
D-52425 Jülich  
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103  
e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 55

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2010)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-610-1

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

### **Kurzfassung**

Transparente Keramiken erlangen zunehmende Bedeutung für zwei Arten neuer Anwendungen. Einerseits für Fälle mit besonders hohen mechanischen oder thermischen Beanspruchungen in Kombination mit optischen Eigenschaften, andererseits dort wo ein ganz spezielles, mit anderen Werkstoffen wie Glas nicht realisierbares optisches Verhalten wie z.B. bei der Positron-Emissions-Tomographie- (PET) Diagnostik gefordert wird. Bei modernen PET-Scannern werden zum größten Teil kostspielige transparente Einkristalle als Szintillatorwerkstoffe verwendet. Die technologische Herausforderung liegt damit im Ersetzen der Einkristalle durch kostengünstige transparente Keramik. Die Produktion transparenter Keramik gliedert sich in zwei Schritte, die Synthese der Ausgangsmaterialien und das Herstellungsverfahren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden einphasige Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) - und Luthetium-Aluminium-Granat (LuAG)-Pulver teilweise mit Neodym bzw. Praseodym substituiert, über vier verschiedene Syntheserouten (Pechini-Synthese, Sol-Gel-Verfahren, Co-Präzipitationsmethode und Festkörperreaktion) hergestellt. Zusätzlich wurden industrielle LuAG und  $\text{LuPO}_4$ -Pulver verarbeitet. Hierbei wurden neben den klassischen Submikropulvern auch Nanopulver synthetisiert. Damit ergaben sich zwei verschiedene Herstellungsrouten zur Herstellung transparenter Keramik, die durch einen möglichen „cross-over“ beider Methoden (Nanopulverkompaktierung folgt Hochtemperaturesinterung) um eine weitere Herstellungsrouten ergänzt werden.

Der erfolgreichen Synthese folgt eine Homogenisierung. Dabei erfolgt wahlweise die Zugabe von Sinteradditiven wie Tetraäthylorthosilikat (TEOS) und Bindern wie Polyvinylalkohol (PVA), für Nanopulver und den feinen Submikropulvern dient dieser Schritt auch zur Deagglomeration.

Die Formgebung der Pulver erfolgte über uniaxiales und kaltisostatisches Pressen, auch die Schlickergußmethode wurde vereinzelt eingesetzt. Relative Gründichten konnten in einem Bereich von 25-42 % erreicht werden. Kalzinierung wurde bei 1000 °C mit einer Haltezeit von 2 Stunden unter Luftatmosphäre, durch Kalzinierungsversuche im Bezug zur Einphasigkeit und aus der Sinterung resultierende Transparenzqualität durchgeführt.

### *Kurzfassung*

---

Ausschließlich über Festkörperreaktion der Submikropulver konnten transparente YAG, YAG:Pr, LuAG und LuAG:Pr-Proben hergestellt werden. Festkörperreaktionen der Nanopulver führen aufgrund von Agglomeration zu heterogen transparenten Proben. Proben aus den Pulvern aller anderen Syntheserouten zeigten eine zu hohe Porosität sowie Nebenphasigkeit, die nicht zu einer Transparenz führte. Transmissionsmessungen zeigten, dass die transparenten Proben, hergestellt über die klassische Einstufensinterung wie auch über ein Zweischriffsinterungsprogramm, dem jeweiligen Einkristall signifikant vom Transmissionsgrad her unterlegen sind, allerdings ähnlich den aus der Literatur entnommenen Werten sind.

## **Abstract**

Transparent ceramics are becoming more and more important for two new types of applications. On the one hand in cases where high mechanical and thermal demands in combination with optical properties are required, on the other hand where the optical properties of transparent materials like glass are not sufficient e.g. in positron-emission-tomography (PET) diagnostics. Most state of the art PET-scanners are using high-priced single crystals as scintillator material. The technological challenge is to replace single crystal by cost-efficient transparent ceramics. Producing transparent ceramics is ordered in synthesis of the powders and in manufacturing of these into transparent ceramics.

The aim of this work was to synthesize single phase yttrium-alumina-and Luthetium-alumina-garnet (YAG, LuAG) powders partially doped with neodymium or praseodymium by four different synthesis routes (Pechini-synthesis, sol-gel-route, co-precipitation and solid state reactions). Additionally industrial LuAG and  $\text{LuPO}_4$  powders were characterized and manufactured. The powders were processed as submicron- and nanopowders. The compaction of nanopowder greenbodies sintered at high temperatures leads to a “cross-over” between both manufacturing route.

Newly produced single-phase powders were homogenized with additions of sintering additives like tetraethyl orthosilicate (TEOS) and binders like polyvinyl alcohol (PVA). Moulding the powders were carried out by uniaxial pressing, cold isostatic pressing and in individual cases also by slip casting. The achieved green densities were in a range of 25-42 %. Examination of calcination behaviour leads to a calcination temperature of 1000 °C with 2 hours dwell time in air atmosphere.

Only solid state reactions resulted into transparent YAG, YAG:Pr, LuAG, LuAG:Pr ceramics. Solid state reactions of nanopowders resulted in heterogeneously transparent samples. Ceramics made by powders of other synthetic routes gave non-transparent ceramics due to porosity and additional phases. Transmission measurements of the manufactured transparent ceramics showed in classical one step sintering and two step sintering program significant lower transmission than respective single crystals but similar transmission compared to ceramics reported in literature.



## **Inhaltsverzeichnis**

<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
1.1 Einleitung .....	1
1.2 Motivation und Ziel der Arbeit.....	3
 <b>THEORETISCHER TEIL .....</b>	 <b>8</b>
2. Szintillatoren .....	8
2.1 Allgemein .....	8
2.2 Organische Szintillatoren .....	9
2.3 Anorganische Szintillatoren .....	12
3. Positron-Emissions-Tomographie .....	14
3.1 Allgemeines.....	14
3.2 $\gamma$ -Strahlung .....	15
3.3 PET-Nuklide.....	16
3.4 PET-Untersuchung .....	19
3.5 Detektormaterialien .....	21
4. Materialauswahl .....	24
4.1 Granate .....	24
4.1.1 Allgemein .....	24
4.1.2 Yttrium-Aluminium-Granat (YAG).....	25
4.1.3 Luthetium-Aluminium-Granat (LuAG) .....	27
4.2 Phosphate.....	27
4.2.1 Allgemein .....	27
4.2.2 Yttriumphosphat .....	29
5. Vom Grünkörper zur Keramik .....	30
5.1 Synthese.....	30
5.1.1 Allgemein .....	30
5.1.2 Pechini-Methode.....	30
5.1.3 Sol-Gel-Synthese .....	31
5.1.4 Co-Prezipitationsmethode.....	34
5.1.5 Festkörperreaktion .....	35
5.2 Formgebung des Pulvers .....	36
5.2.1 Allgemein .....	36
5.2.2 Uniaxiales Pressen .....	37
5.2.3 Isostatisches Pressen .....	38
5.2.4 Schlickergußmethode.....	38
5.3 Sinterung .....	39
5.3.1 Allgemein .....	39

## *Inhaltsverzeichnis*

---

5.3.2 Festphasensinterung.....	41
5.3.3 Flüssigphasensinterung.....	43
5.3.4 Sintern mit Additiven.....	46
5.3.5 Reaktionssintern .....	47
5.3.6 Drucksinterung .....	47
5.3.7 Besonderheit der Sinterung nanokristalliner Gefüge .....	48
6. Transparente Keramiken .....	50
6.1. Allgemein .....	50
6.2 Transparenz .....	51
6.2.1 Lichtstreuung .....	53
<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>55</b>
7. Experimentelle Methoden .....	55
7.1 Pulversynthese .....	55
7.1.1 Pechini-Synthese von Yttrium-Aluminium-Granat .....	55
7.1.2 Sol-Gel-Synthese von Yttrium-Aluminium-Granat .....	56
7.1.3 Co-Präzipitations-Synthese von Yttrium-Aluminium-Granat .....	57
7.1.4 Festkörperreaktions-Synthese von Yttrium-Aluminium-Granat .....	57
7.2 Pulveraufbereitung .....	57
7.2.1 Homogenisierung der Pulver .....	58
7.2.2 Probenherstellung .....	58
7.3 Pulvercharakterisierung .....	59
7.3.1 Chemische Analysen.....	59
7.3.2 Differentielle Thermoanalyse (DTA).....	60
7.3.3 Dilatometrie (Sinterverhalten) .....	60
7.3.4 Röntgenbeugung .....	61
7.3.5 Rasterelektronenmikroskopie .....	62
7.3.6 Transmissionsmessungen.....	63
7.3.7 Dichtebestimmung .....	64
7.3.8 Korngrößenanalyse .....	65
<b>8. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>66</b>
8.1 Pulvercharakterisierung .....	66
8.1.1 Pulversynthese nach der Pechini-Methode .....	66
8.1.2 Pulversynthese nach Co-Präzipitationsmethode .....	73
8.1.3 Pulversynthese nach Sol-Gel-Methode.....	77
8.1.4 Festkörperreaktionen .....	81
8.2 Press- und Sinterversuche .....	85
8.2.1 Allgemein .....	85
8.2.2 Press- und Sinterversuche der Pechini-Pulver .....	86
8.2.3 Press- und Sinterversuche der Co-Präzipitationspulver.....	92

## *Inhaltsverzeichnis*

---

8.2.4 Press- und Sinterversuche der Sol-Gel-Pulver.....	95
8.2.5 Press- und Sinterversuche mit Festkörperreaktion-Pulvern.....	100
8.2.6 Press- und Sinterversuche der gelieferten Projektpartner-Pulver .....	116
8.2.6.2 Luthetium-Aluminium-Granat (LuAG).....	116
8.2.6.3 Luthetiumphosphat .....	123
8.3 Optische Eigenschaften transparenter Keramik.....	126
8.3.1 Allgemein .....	126
8.3.1 Yttrium-Aluminium-Granat.....	127
8.3.2 Luthetium-Aluminium-Granat.....	130
9. Zusammenfassung und Ausblick.....	134
9.1 Zusammenfassung .....	134
9.2 Ausblick.....	138
10. Literatur .....	141

## **Einleitung**

### **1. Einleitung und Zielsetzung**

#### **1.1 Einleitung**

Durch die weltweit schnell ansteigende Anzahl an Neuerkrankungen und Sterberate durch Maglinome innerhalb der europäischen Bevölkerung gewinnt die medizinische Diagnostik zunehmend an Bedeutung. Grundlage optimaler onkologischer Diagnostik und Therapie ist die interdisziplinäre Zusammenarbeit, an der die Nuklearmedizin seit über 50 Jahren beteiligt ist [1].

Mit Hilfe der Ende des 19. Jahrhunderts entdeckten Röntgenstrahlung war es erstmals möglich, den menschlichen Körper zu durchleuchten. Anfangs fand die Röntgenstrahlung vor allem in der Schuhverkaufsbranche als Schuh-Fluoroskop großen Anklang. Damals konnte jedermann vor dem Kauf eines Paares Schuhe mit Hilfe von aufgestellten Röntgenapparaten genaustens überprüfen, ob der Fuß auch in den Schuh passt. Der Anwendung elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung mit Materie gelang damit der Einzug in das moderne Leben und in die medizinische Wissenschaft.

Bei herkömmlichen Röntgenuntersuchungen wird das abzubildende Objekt von der Röntgenquelle durchleuchtet und auf einem Röntgenfilm abgebildet. Hierbei gehen Informationen bezüglich der dritten Dimension bzw. der Dicke verloren. Grund hierfür ist, dass im Nachhinein nicht mehr unterschieden werden kann, ob die im Röntgenbild sichtbare Schwächung (helle Bereiche im Röntgenbild) durch ein Material höherer Absorption oder durch eine größere Schichtdicke hervorgerufen wurde [2]. Weitere wissenschaftliche Entwicklungen, wie die Radon-Transformation 1917 postuliert durch den österreichischen Mathematiker Johann Radon, führten zur Computertomographie (Tomographie aus den griechischen Wörtern *tomós*, zu deutsch Schnitt und *gráphein* zu deutsch aufzeichnen zusammengesetzt) und eröffneten eine vollkommen neue Möglichkeit der medizinischen Diagnostik [3]. Die Computertomographie (CT) ist ein Schnittbildverfahren, das auf Röntgentechnik basiert und schichtweise Bilder aus dem Körperinneren liefert bzw. es werden viele

## *Einleitung*

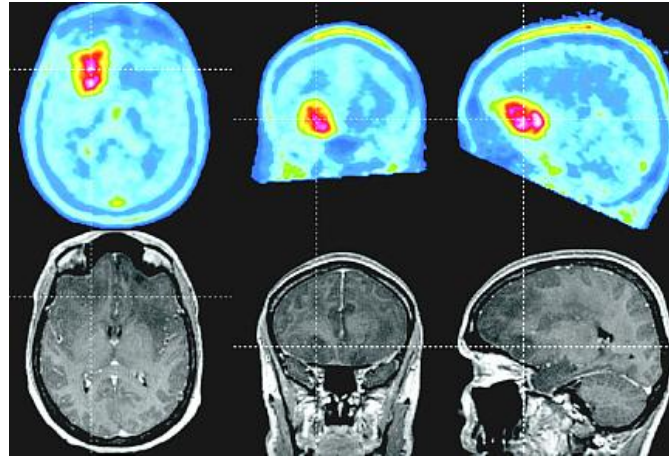
---

Röntgenbilder des Objekts aus den unterschiedlichsten Richtungen erstellt und nachträglich aus diesen Abbildungen die nicht erfasste Volumenstruktur rekonstruiert. In der Regel setzen sich diese drei dimensional Rekonstruktionen aus Einzelschnitten zusammen, die quer durch das Objekt verlaufen. Häufig angewendet wird die CT zur Untersuchung schwer und vermutlich mehrfach verletzter Unfallopfer oder bei Kopfverletzungen, aber auch, um Knochenbrüche und innere Verletzungen und Organveränderungen darzustellen. In der Krebsmedizin setzt man die CT ein, um Größe und Lage von Tumoren einzuschätzen oder Metastasen zu finden, also Absiedelungen von Tumorzellen in anderen Organen. Eine CT-Untersuchung ist auch immer mit einer höheren Strahlenbelastung verbunden, so dass Nutzen und Risiko im Einzelfall genau gegeneinander abgewogen und mit den Vor- und Nachteilen anderer Verfahren verglichen werden.

Erst mit der Entdeckung des Positrons 1932 durch den Physiker Anderson, sowie der Entwicklung von tumoraffinen Radionukliden und Radiopharmazeutika wie  $^{67}\text{Ga}$ -Citrat, entwickelten sich neue bildgebende Verfahren wie rektile Scanner und Gammakameras bis hin zur Positron-Emissions-Tomographie (PET) [4].

Brownell berichtete ab den 1950er Jahren im Bereich der Detektion von Hirntumoren über Positronenstrahler und bis Ende der 90er-Jahre über die PET-Kamera [5]. Ter-Pogossian beschrieb bereits 1965 erste Experimente der PET-Kamera mit  $^{18}\text{F}$ -Radionukliden [6]. Während mit Hilfe von Röntgenstrahlung Abbildungen, insbesondere der Knochen, möglich waren und somit medizinische Diagnosen anhand der Bilder gestellt werden konnten, wurden mit der Entwicklung der PET-Technologie Schnittbilder lebender Organismen zur medizinischen Diagnostik verwendet [7, 8].

Grundlage der PET ist die Darstellung der Verteilung einer radioaktiv markierten Substanz (Tracer) im Organismus. Durch die Verabreichung radioaktiv markierter, körpereigener Moleküle an den Patienten, deren Spur im Organismus verfolgt werden kann, lassen sich funktionelle Prozesse im Körper sichtbar machen. So kam der Nobelpreisträger Otto Warburg schon 1924/1925 zu der Erkenntnis, dass der gesteigerte Zuckerverbrauch als Energiequelle der wachsenden Tumorzelle das konkurrenzlose Leitmotiv zur Anwendung von PET ist [9].



**Abbildung 1: Axiale Schnittbilder eines menschlichen Gehirns. (FDG-PET) [10]**

Abbildung 1 zeigt drei axiale PET-Schnittbilder eines menschlichen Gehirns. Der Tumor ist durch den erhöhten Stoffwechsel (roter Bereich) zu erkennen. Hier wird der Vorteil der PET-Technologie deutlich sichtbar, denn sie erlaubt nicht nur die generelle Detektierung eines radioaktiven Zerfalls sowie dessen Ort, sondern darüber hinaus die Bestimmung der Aktivitätskonzentration in diesem Bereich. Als Radionuklid wurde  $^{18}\text{F}$  in den Tracer Fluorodesoxyglucose (FDG) eingesetzt. Das FDG ist der Glukose chemisch ähnlich und wird von den Zellen wie Glucose aufgenommen, kann allerdings nicht wie Glukose weiter im Stoffwechselzyklus verarbeitet werden und sammelt sich daher an (vgl. Kapitel 3.3).

### 1.2 Motivation und Ziel der Arbeit

Obwohl sich die PET-Scanner in der medizinischen Diagnostik etabliert haben, ist die PET-Scanner-Dichte weltweit aufgrund deren hohen Anschaffungspreises vergleichsweise gering. Lediglich Deutschland (auf eine Millionen Bundesbürger kommt ca. ein PET-Scanner), die Schweiz und die Vereinigten Staaten verfügen über eine ausreichende Flächendeckung, wohingegen beispielsweise in Großbritannien insgesamt sieben PET-Scanner für die gesamte Bevölkerung zur Verfügung stehen (Stand 2004) [11]. Zusätzlich stehen der PET-Technologie einige Länder zur weiteren breiteren Anwendung noch abwartend gegenüber. Auch die

## *Einleitung*

---

fehlende Angleichung an europäische Normen hinsichtlich Vergütungsstandards bleibt zusätzlich ein Hemmnis für die modernen PET-Diagnostikstandards [12, 13].

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen des EU-Projekts „Structured Scintillators for Medical Imaging“ (STRING) angefertigt worden. Hauptziel war die Herstellung von transparenten Szintillatorkeramiken auf polykristalliner Basis, sowie dessen mikrostrukturelle Charakterisierung.

Das Ersetzen der Szintillator-Einkristalle durch polykristalline Keramik als Szintillatormaterial soll nicht nur zu einer kostengünstigeren Variante, sondern gleichzeitig auch zu einer verbesserten Szintillation führen. Folgende Punkte führen zur Szintillatorverbesserung:

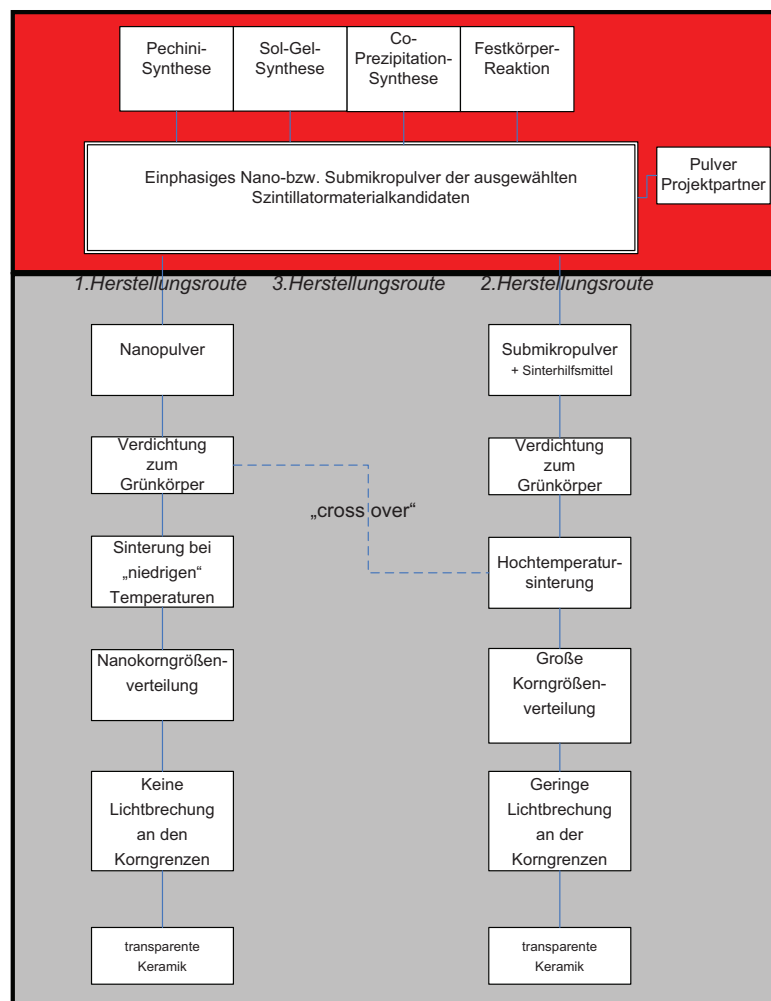
- hohe Lichtausbeute ( > 25000 Photonen / MeV)
- kurze Abklingzeit (< 20 ns)
- kurze Aufbauzeit (< 1 ns)
- hohe Dichte

Die angestrebten Verbesserungen sollen weiterhin auch zu einer einfacheren Handhabung der PET-Scanner und zu einer drastischen Verkürzung der Behandlungsdauer führen. Als Szintillatormaterial wurde das Granat  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG) aufgrund der kurzen Totzeit (eine Zeitspanne unmittelbar nach dem Nachweis eines Teilchens, während der Teilchendetektor noch nicht wieder bereit ist, ein weiteres Teilchen nachzuweisen), bzw. der sehr guten Lichtausbeute ausgewählt. Auch *ortho*-Seltenerdphosphate (wie z.B.  $\text{LuPO}_4$ ) zeigten ähnliche Eigenschaften und wurden als Szintillatormaterialkandidaten ausgewählt. Da es sich bei Luthetiumverbindungen oftmals um kostspielige Verbindungen handelt, wurde das  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)-System als Testmodell verwendet. Da es sich beim YAG um eine analoge Verbindung handelt (gleiche Kristallstruktur, geringere Dichte, siehe Kapitel 4.1.2) und Yttriumverbindungen deutlich günstiger sind als Luthetiumverbindungen, erwies sich das  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)-System als ideales Testsystem.

Im ersten Untersuchungsschritt wurden Granat- und Phosphatpulver synthetisiert, diese sowie von Projektpartnern gelieferte Pulver charakterisiert und verarbeitet. Hierbei boten sich mehrere Syntheserouten an, um einphasiges Pulver der dementsprechenden Szintillatormaterialkandidaten zu synthetisieren (vgl. Abbildung 2).

## *Einleitung*

Der Weg zur transparenten Keramik kann in zwei große Teilbereiche unterteilt werden. Im ersten Teilschritt wurde mittels verschiedener Synthesemöglichkeiten versucht, einphasige Pulver der Szintillatormaterialkandidaten herzustellen (Abbildung 2; roter Bereich), während der zweite Teilschritt sich ausschließlich mit der Weiterverarbeitung dieser Pulver zur transparenten Keramik beschäftigt (Abbildung 2; grauer Bereich).



**Abbildung 2: Generelle Syntheserouten zur Herstellung transparenter Keramik.**

Der zweite Teilschritt zur Herstellung der transparenten Keramik wurde zusätzlich in drei unterschiedliche Herstellungsrouten unterteilt.

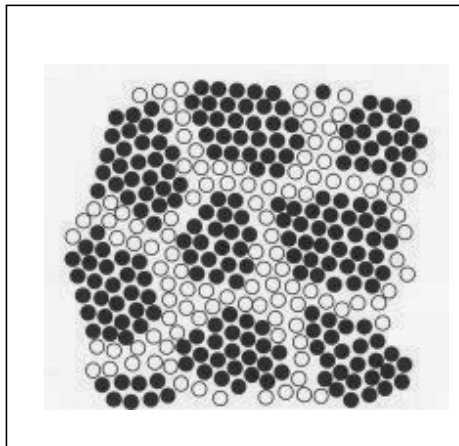
Die erste Variante zur Herstellung transparenter Keramik (Abbildung 2 1. Herstellungsrouten) führt über Nanopulver zu einer transparenten Keramik (vgl.



## *Einleitung*

---

Kapitel 6.2). Seit den 1980er Jahren hat die Nanotechnologie auch Eingang in die Keramikforschung gefunden. Ein Hauptgrund für das seither immer größer gewordene Interesse an nanokristallinen keramischen Materialien ist, dass gerade bei Keramiken viele Eigenschaften besonders stark vom Gefüge abhängen. Ganz allgemein sind die Eigenschaften von Materialien durch die atomaren Bindungsverhältnisse, die Kristallstruktur und das Gefüge bestimmt. Die grundlegenden Baueinheiten von Gefügen sind Körner, also die kristallinen Bereiche mit weitgehend ungestörtem Atomgitter, die durch Korngrenzen gegeneinander abgegrenzt sind. Bei Korngrößen unterhalb etwa 100 nm befindet sich mit steigendem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Körner ein immer größerer Anteil der Atome an Korngrenzen, wie in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Dadurch werden besondere Effekte wirksam, die beispielsweise darauf beruhen, dass die Atome an Korngrenzen wegen des dort vorhandenen erhöhten freien Volumens und der nicht genau passenden Bindungslängen und -winkel etwas schwächer gebunden sind als im Volumen. Bei keramischen Werkstoffen können daher durch geschicktes Gefügedesign viele Materialeigenschaften, wie z. B. die mechanische Festigkeit, Hochtemperaturplastizität, elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und optische Transparenz, gesteuert werden [14, 15].



**Abbildung 3: Schematische Darstellung eines ultrafeinkörnigen Gefüges: ein erheblicher Anteil der Atome befindet sich in Grenzflächen (weiß) und ist deshalb schwächer gebunden als die Atome im Inneren eines Korns (schwarz) [16].**

Die klassische Herstellungsrouten (2. Herstellungsrouten, Abbildung 2) zu einer transparenten polykristallinen Keramik führt über homogenisiertes Submikropulver, das in einen gut verdichteten Grünkörper überführt wird und danach zur Keramik

## *Einleitung*

---

versintert wird. Hierbei liegt die Ursache der Transparenz in der homogenen Korngrößenverteilung (vgl. Kapitel 6.2). Diese Methode wurde bereits von Krell erfolgreich zur Herstellung von transparentem Aluminiumoxid eingesetzt [17, 18].

Eine zusätzliche Herstellungsrouten ergibt sich durch einen möglicher „cross-over“ der ersten und zweiten Herstellungsrouten. Hierbei ist es das Ziel, das nanoskalige Pulver soweit vorzuverdichten (siehe Abbildung 2, 1.Herstellungsrouten), so dass bei Sinterung mit hohen Temperaturen nach der 2.Herstellungsrouten, transparente Keramik zu erwarten ist. Diese Methode wurde von Binner bei der Herstellung transparenten Zirkoniumdioxids angewendet [19].

## **Theoretischer Teil**

### **2. Szintillatoren**

#### **2.1 Allgemein**

Als Szintillatoren bezeichnet man Materialien, die Teilchenstrahlung z.B. in Form von  $\gamma$ -Strahlung absorbieren und die dadurch aufgenommene Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung wieder abgeben. Die so abgegebene Strahlung liegt meist im optisch sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und besitzt ein oder mehrere charakteristische Wellenlängen. Diese Werkstoffe zählen zu den ältesten Nachweismitteln für radioaktive Strahlung.

Einer der am längsten verwendeten Szintillatoren ist silberdotiertes Zinksulfid, ZnS:Ag. Es wurde schon von Rutherford bei seinen Streuversuchen mit  $\alpha$ -Teilchen an einer Goldfolie verwendet [20].

Damals musste man die Experimentierumgebung abdunkeln und die Lichtblitze des Szintillators wurden mit bloßem Auge beobachtet, was aber nicht für einzelne  $\alpha$ -Teilchen funktionierte, sondern nur für größere Pakete gleichzeitig auftreffender  $\alpha$ -Teilchen. Heute verwendet man Photomultiplier oder Photodioden, um die Lichtblitze zu detektieren, in elektrische Signale umzuwandeln und zu verstärken.

Szintillatoren unterscheiden sich in sechs Materialgruppen. Anorganische Kristalle, organische Kristalle, organische Flüssigkeiten, Kunststoffe, Gläser und Gase. Die idealen Eigenschaften für Szintillatoren sind:

- Die Energie, die durch elektromagnetische Strahlung oder geladene Partikel in das Szintillatormaterial eingebracht wird, sollte möglichst effizient in detektierbares Licht umgewandelt werden.
- Diese Konvertierung sollte linear sein, d.h. die Lichtausbeute sollte in einem möglichst großen Bereich proportional zur eingestrahlten Energie sein.
- Um eine gute Lichtausbeute zu erreichen, sollte das Szintillationsmedium für sein eigenes Emissionslicht transparent sein.
- Die Zerfallszeit des Szintillationslichts sollte möglichst kurz sein um hohe Zählraten zu ermöglichen.

### *Theoretischer Teil*

---

- Das Material sollte gute optische Eigenschaften besitzen, und in den für den Detektor benötigten Dimensionen herstellbar sein.
- Der Brechungsindex sollte in der Nähe des Brechungsindex des Eingangsfensters des Lichtdetektors liegen, um eine effiziente Einkopplung zu ermöglichen.
- Das Szintillationsmaterial sollte eine hohe Strahlungsresistenz haben, d.h. die zu detektierende Strahlung sollte die charakteristischen Materialeigenschaften möglichst wenig verändern.

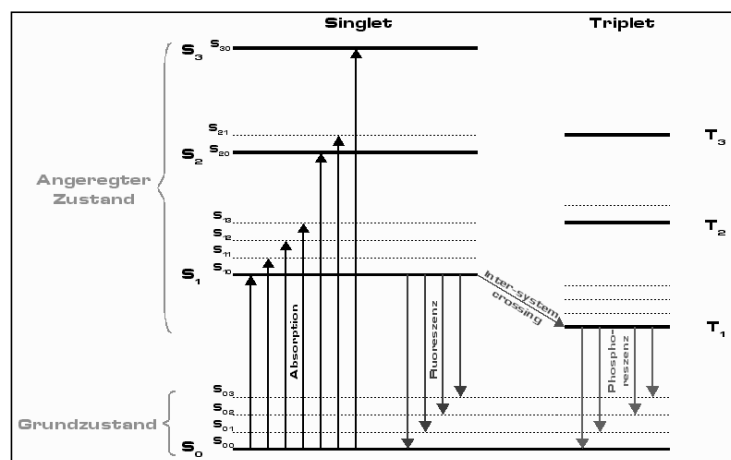
Es gibt kein Szintillatormaterial, das all diese Voraussetzungen gleichzeitig erfüllt. Deshalb muss man abwägen, welche der genannten Eigenschaften für die geplante Anwendung am wichtigsten sind, und demnach die Materialauswahl zu treffen.

Anorganische Kristalle haben z. B. eine kurze Zerfallszeit, sind resistenter gegen Strahlenschäden und eignen sich aufgrund ihrer hohen Atomzahlen und Dichten hervorragend zur Detektierung von  $\gamma$ -Strahlung. Ihre Kristallstruktur macht sie aber spröde, und damit anfällig gegen mechanische Belastungen. Organische Materialien besitzen meist eine hohe Lichtausbeute und sind in großen Dimensionen herstellbar. Aufgrund ihres hohen Wasserstoffanteils werden sie häufig für die Detektion von schnellen Neutronen und  $\beta$ -Strahlung eingesetzt. Lithiumdotierte Gläser hingegen verwendet man zur Detektion von thermischen Neutronen [21].

## **2.2 Organische Szintillatoren**

Bei organischen Szintillatoren (Flüssigkeiten, Kristalle, Kunststoffe) wird die Szintillation durch geometrische Symmetrieeigenschaften innerhalb der organischen Moleküle ermöglicht. Diese Symmetrieeigenschaften erzeugen bestimmte Energieniveaus (siehe Abbildung 4).

## Theoretischer Teil



**Abbildung 4: Energieniveaus organischer Szintillatoren [22].**

Der Fluoreszenzprozess in organischen Materialien entsteht durch Sprünge in der Energieniveaustuktur einzelner Elektronen, und kann deshalb für ein Molekül unabhängig von seinem physikalischen Zustand (polykristallin, dampfförmig oder in Lösung) beobachtet werden.

Das bedeutet z. B., dass Anthracen sowohl als organischer Kristall, als auch als feiner Anthracenstaub, oder -dampf oder gar in einem organischen Lösungsmittel gelöst seine Eigenschaften als Szintillator behält. Der einzige Unterschied ist die emittierte Lichtintensität pro Volumeneinheit, da diese von der Konzentration des Szintillators abhängt. Durch Anregen der Moleküle in jeden der möglichen „angeregten Zustände“ wird die eingestrahlte Energie aufgenommen. Bei typischen organischen Szintillatoren liegt die Energiedifferenz zwischen dem  $S_0$ - und dem  $S_1$ -Niveau bei 3 bis 4 eV. Diese Niveaus sind nochmals in mehrere Unterniveaus mit Abständen von ca. 0,15 eV unterteilt. Diese Unterniveaus sind Schwingungszustände des Moleküls.

Bei Raumtemperatur befinden sich aufgrund des zur durchschnittlichen thermischen Energie von 0,025 eV großen Abstands der Unterniveaus fast alle Moleküle im  $S_{0,0}$ -Zustand und werden durch Absorption von Strahlung auf eines der übergeordneten Niveaus ( $S_{1,x}$ ,  $S_{2,x}$ ,  $S_{3,x}$ , etc.) angehoben [22].

Dies ist in Abbildung 4 durch nach oben zeigende Pfeile gekennzeichnet. Die höheren „singlet“-Zustände (Spin = 0) gehen durch strahlungsfreie interne Umwandlungen innerhalb von Picosekunden in einen  $S_{1,x}$ -Zustand über. Das bedeutet die Energie eines angeregten Moleküls geht teilweise auf andere Moleküle

### *Theoretischer Teil*

---

über bis sich diese Moleküle im  $S_{1x}$ -Zustand befinden. Außerdem sind Zustände mit einem Überschuss an Schwingungsenergie ( $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{13}$ ) nicht in einem thermischen Gleichgewicht mit ihren Nachbarn und verlieren abermals diese Schwingungsenergie.

So entsteht durch die Vernetzung der Moleküle in einer einfachen organischen Struktur und der daraus resultierenden Energieübertragung innerhalb vernachlässigbar kurzer Zeit eine Reihe von Molekülen im  $S_{10}$ -Zustand. An dieser Stelle gibt es zwei Möglichkeiten: entweder die Moleküle kehren unter Abstrahlung charakteristischer Lichtquanten wieder in den Grundzustand  $S_{0x}$  zurück, was für den Hauptteil zutrifft, oder gehen erst in einen stabileren „triplet“-Zustand (Spin = 1) über und kehren später in den Grundzustand zurück. Aus diesem Verhalten ergeben sich unterschiedliche Zerfallszeiten mit unterschiedlichen Wellenlängen. Dies kommt bei Stoffen vor, die einen schnellen Zerfall bei der Wellenlänge des „singlet“-Zustands und einen langsamen Zerfall bei der Wellenlänge des „triplet“-Zustands haben. Bei einem schnellen Zerfall (üblicher Weise im Nanosekundenbereich) spricht man von Fluoreszenz. Bei einem langsamen Zerfall (einige 10 bis 100 Millisekunden) spricht man von Phosphoreszenz, da die ersten Stoffe, bei denen eine lange Leuchtdauer beobachtet wurde Phosphorverbindungen waren, welche Minuten ja, sogar Stunden nachleuchten können. Der Zeitunterschied zwischen langsamem und schnellem Zerfall in einem Szintillator kann also bis zu 6 Zehnerpotenzen betragen.

In den meisten organischen Materialien durchläuft die Anregungsenergie substantielle Transfers von Molekül zu Molekül, bevor ein „Zerfall“ erfolgt. Dieser Energietransfer ist besonders bei der großen Gruppe von Szintillatoren, bei denen mehr als ein Molekül in den Szintillationsprozess involviert ist, sehr wichtig. Fügt man einer großen Menge an Lösungsmittel (z. B. Polymer) eine geringe Mengen eines effizienten Szintillators hinzu, so wird die eingestrahlte Energie hauptsächlich vom Lösungsmittel aufgenommen und auf oben genanntem Weg an die Szintillatormoleküle weitergegeben. Erst dort entsteht dann die Lichtemission. Manchmal wird solchen Lösungen noch ein dritter Stoff hinzugefügt der das Szintillationslicht absorbiert und in einer anderen Wellenlänge wieder emittiert. Auf diese Weise kann man Szintillatoren an das Absorptionsmaximum eines Detektors anpassen.

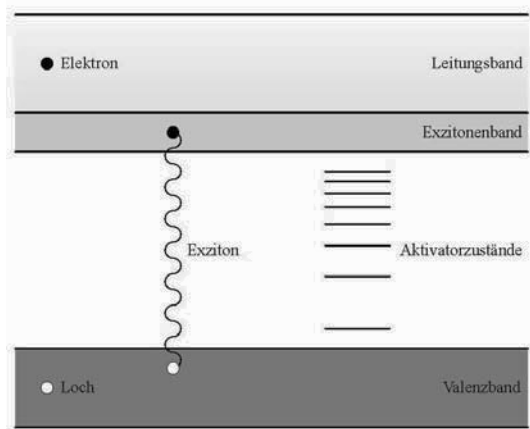
### **2.3 Anorganische Szintillatoren**

Anorganische Szintillatoren werden meist als Kristalle verwendet und haben zwei Szintillationsmechanismen. Sie unterscheiden sich nur dadurch, ob ein Aktivator verwendet wird oder nicht. Bei anorganischen Kristallen ohne Aktivator müssen Elektronen aus dem Valenzband durch Absorption von Strahlung dazu angeregt werden, die Bandlücke, in der in einem reinen Kristall keine Elektronen existieren, zum Leitungsband zu überzuspringen, was eine Leerstelle bzw. Loch im normalerweise gefüllten Valenzband erzeugt. Aus dem Leitungsband kehren sie dann wieder ins Valenzband zurück. Dieser Vorgang, zu sehen in Abbildung 5, erfolgt langsam bis sehr schnell, hat aber den Nachteil, dass das erzeugte Szintillationslicht häufig wieder absorbiert wird, da die Energie des abgestrahlten Lichtquants genau der Energie entspricht, die ein Elektron benötigt, um die Bandlücke zu überspringen, was die Szintillationseffizienz senkt. Außerdem ist der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband meist so groß, dass die Wellenlänge der abgestrahlten Photonen nicht mehr im sichtbaren, sondern im UV-Bereich liegt. Das Emissionsspektrum von Szintillatoren ohne Aktivator hat sein Maximum meist im UV-Bereich, kann aber auch im sichtbaren Bereich liegen (z.B. Cadmiumwolframat,  $\text{CdWO}_4$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ ).

Bei anorganischen Szintillatoren mit Aktivator wird das Elektron ebenfalls vom Valenz- ins Leitungsband gehoben. Auch hier bleibt ein Loch im normalerweise besetzten Valenzband zurück. Das so erzeugte Elektronen-Loch-Paar driftet jetzt zum nächsten Aktivatoratom im Gitter.

Der Aktivator wird vom Loch ionisiert. Dies erfolgt schnell, da die Ionisierungsenergie, die nötig ist, um ein Aktivatoratom zu ionisieren wesentlich geringer ist, als die, die für ein normales Gitteratom benötigt wird. Währenddessen kann sich das Elektron frei im Kristall bewegen, bis es auf einen ionisierten Aktivator trifft. Jetzt kann das Elektron aus dem Leitungsband auf den Aktivator übergehen und so eine neutrale Konfiguration erzeugen, die ihre eigenen angeregten Zustände besitzt. Diese Zustände sind in Abbildung 5 angedeutet.

## Theoretischer Teil



**Abbildung 5: Bandstruktur eines anorganischen Szintillators mit Aktivatorniveaus für Fremdatome (Aktivatorzentren). Direkt unterhalb des Leitungsbandes liegt das Exzitonband. In ihm befinden sich Elektronen, deren Anregungsenergie nicht ausreicht, um sich völlig vom zugehörigen Loch zu lösen. Das Elektron-Loch-Paar ist als Quasi-Teilchen (Exziton), im Kristall frei beweglich. [23]**

Ist der dabei entstehende Zustand ein angeregter Zustand mit einem erlaubten Übergang in den Grundzustand, wird der Übergang sehr schnell und mit hoher Wahrscheinlichkeit für die Emission eines korrespondierenden Photons stattfinden. Hat man den Aktivator gut ausgewählt, so liegt die Wellenlänge des Photons im optisch sichtbaren Bereich. Typische Halbwertszeiten für solche angeregten Zustände liegen zwischen 25 und 500 ns. Dann kehrt das Elektron ins Valenzband zurück. Da die Zeit, die das Elektron für den Übergang aus dem Leitungsband auf den Aktivator benötigt, vernachlässigbar klein ist gegenüber der Halbwertszeit des Aktivators, wird die Zerfallszeit des Szintillators nur vom Aktivator bestimmt.

Entsteht durch den Übergang des Elektrons aus dem Leitungsband auf ein angeregtes Aktivatoratom ein Aktivatorzustand, der keinen erlaubten Übergang in den Aktivatorgrundzustand besitzt, muss noch weitere Energie aufgenommen werden, um das Elektron auf ein Niveau zu heben, das einen erlaubten Übergang besitzt. Dies kann durch thermische Anregung geschehen. Daraus ergibt sich die langsamere (phosphoreszierende) Komponente. Sie wird oft als Nachleuchten beobachtet.

Als dritte Möglichkeit kann ein Elektron direkt von einem Aktivator eingefangen werden. Dadurch kann es aufgrund von quantenmechanischen Auswahlregeln zu strahlungsfreien Übergängen aus dem durch das eingefangene Elektron erzeugten angeregten Zustand in den Grundzustand kommen. Da solche Prozesse die



Szintillationseffizienz senken, werden sie ebenfalls mit dem Begriff „quenching“ bezeichnet [22].

Da die Energie des emittierten Lichtquants geringer ist als die Energie, die ein Elektron benötigt, um die Bandlücke zu überqueren, und der Aktivator nur in sehr geringen Mengen im Gitter vorhanden ist, ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Lichtquant wieder absorbiert wird gering und die Szintillationseffizienz somit hoch. Typische Aktivatorenergien liegen bei 3 bis 4 eV von Aktivator-Grundzustand zum angeregten Zustand.

Aus diesen Szintillationsprozessen ergibt sich auch hier wieder die Möglichkeit eines Szintillators mit zwei Emissionsmaxima bei jeweils unterschiedlichen Zerfallszeiten.

Bei den meisten anorganischen Szintillatoren liegt die Lichtausbeute näher an der deponierten Strahlungsenergie als es normalerweise bei organischen Szintillatoren der Fall ist. Das bedeutet dass die Quanteneffizienz, der Quotient aus als Licht abgestrahlter Energie zu aus Strahlung aufgenommener Energie, höher ist. „Quenching“-Prozesse führen auch hier zu einer Nichtlinearität, die aber deutlich geringer ausfällt als bei organischen Szintillatoren. Unterschiede in der Lichtausbeute für unterschiedliche Arten von Strahlung sind ebenfalls vorhanden. Wie in organischen Materialien erzeugen schwere geladene Teilchen weniger Licht pro eingestrahelter Energieeinheit als  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlung [23].

### **3. Positron-Emissions-Tomographie**

#### **3.1 Allgemeines**

Wie bereits in Kapitel 1.2 erwähnt, handelt es sich bei dem PET-Verfahren im Gegensatz zu radiologischen bzw. morphologischen Untersuchungsmethoden um ein nuklearmedizinisches Bildgebungsverfahren. Dabei wird ein sogenannter Tracer in den Körper appliziert und mittels emittierter Strahlung durch vorherige Kopplung eines radioaktiven Isotops (z.B.  $^{18}\text{F}$ ) mit einem Trägermolekül (z.B. Glukose), von außen verfolgt. [24].

Die Verteilung von Positronenemitter kann von außen über eine Koinzidenzmessung verfolgt werden, die eine effizientere Messmethode als die Akquisition von einzelnen Gammastrahlen ist.

### 3.2 $\gamma$ -Strahlung

Mit der Entwicklung des Teilzeigs der Nuklearmedizin wurde im Rahmen der nuklearmedizinischen Diagnostik versucht, mit Hilfe von  $\gamma$ -Strahlen eine typische Stoffwechselstörung bildlich darzustellen.

$\gamma$ -Strahlung ist hochenergetische elektromagnetische Strahlung kleinerer Wellenlänge, die sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet. Der Gammabereich schließt bei einer Wellenlänge von 0,01 nm an den Röntgenbereich an. Er ist zu kürzeren Wellenlängen nicht begrenzt. Frequenz und Energie eines  $\gamma$ -Quants sind durch die Beziehung  $E = h \nu$  (E für Energie, h für das Planck'sche Wirkungsquantum und  $\nu$  für die Frequenz) miteinander verknüpft. Im Gegensatz zur Röntgenstrahlung entsteht  $\gamma$ -Strahlung ausschließlich durch Quantensprünge bei der Umordnung von Protonen und Neutronen im Atomkern. Beispielsweise erfolgt die Emission eines  $\gamma$ -Photons bzw.  $\gamma$ -Quants nach dem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Zerfalls eines Kerns. Die frei werdende Energie des angeregten Kerns wird in Form eines  $\gamma$ -Quanten abgegeben, um den Grundzustand des Kerns wieder- herzustellen (siehe Abbildung 4).

Da  $\gamma$ -Strahlung im Gegensatz zum Licht eine große Durchdringungsfähigkeit für alle Stoffe aufweist, ist die Kennzeichnung der Absorptionsfähigkeit eines Stoffes gegenüber dieser Strahlung besonders wichtig. Sie wächst mit steigender Ordnungszahl Z und Dichte eines Stoffes an. Besitzt ein paralleles Bündel von  $\gamma$ -Strahlen eine einheitliche Wellenlänge und damit eine einheitliche Energie, so erfolgt die Schwächung durch eine dazu senkrecht angeordnete sehr dünne Materieschicht der Dicke dx nach der Beziehung

$$-dn = n \mu dx \quad [\text{Gl. 1}]$$

wobei  $n$  die Anzahl der  $\gamma$ -Quanten, die auf die Schicht auffallen, und  $\mu$  der Schwächungskoeffizient ist. Durch Integration dieser Gleichung erhält man das Schwächungsgesetz für endliche Schichtdicken x.

$\mu$  ist vom Stoff und von der Energie der  $\gamma$ -Strahlung abhängig und wird in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Der auf die Dichte  $\rho$  bezogene Schwächungskoeffizient  $\mu / \rho$  wird Massenschwächungskoeffizient genannt. Er beschreibt die Absorptionseigenschaften unabhängig von der Dichte. An der Schwächung der  $\gamma$ -Strahlung beim Durchqueren eines Stoffes sind drei verschiedene Effekte beteiligt.

## *Theoretischer Teil*

---

Photoeffekt:

Das  $\gamma$ -Quant der Energie  $h\nu$  schlägt ein Elektron aus der Atomhülle heraus. Der Photoeffekt findet vorzugsweise an kernnahen Elektronen statt und ist aus Gründen der Impuls- und Energieerhaltung nur in Gegenwart eines dritten Partners (z. B. dem Kern) möglich. Das  $\gamma$ -Quant wird beim Photoeffekt vernichtet.

Comptoneffekt:

Das  $\gamma$ -Quant wird an einem (quasifreien) Elektron gestreut und gibt dabei einen Teil seiner Energie ab. Die Energie  $E'_\gamma$  des gestreuten  $\gamma$ -Quants ergibt sich aus Energie- und Impulssatz nach folgender Gleichung:

$$E'_\gamma = E_\gamma \left[ 1 + \frac{E_\gamma}{m_e c^2} (1 - \cos \theta) \right] \quad [\text{Gl. 2}]$$

wobei  $E_\gamma$  die Energie des einfallenden  $\gamma$ -Quants,  $m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV}$  die Ruheenergie des Elektrons und  $\theta$  der Streuwinkel des  $\gamma$ -Quants ist. Die maximale Energieabgabe an das Elektron erfolgt daher bei  $\theta = 180^\circ$ .

Paarbildung:

$\gamma$ -Quanten mit einer Energie  $E \geq 1022 \text{ keV}$  können sich in der Nähe eines Atomkerns in ein Elektron-Positron-Paar umwandeln. Es handelt sich dabei um eine Umwandlung von Strahlungsenergie in Masse. Das Positron trifft nach kurzem Weg ein Elektron, gemeinsam zerstrahlt dieses Paar in zwei  $\gamma$ -Quanten mit je  $511 \text{ keV}$  Energie (Vernichtungsstrahlung). Ein Zerfall in drei (statt zwei) Quanten ist auch möglich. Für  $\gamma$ -Energien bis zu einigen MeV ist Paarbildung sehr unwahrscheinlich, der entsprechende Wirkungsquerschnitt also sehr klein.

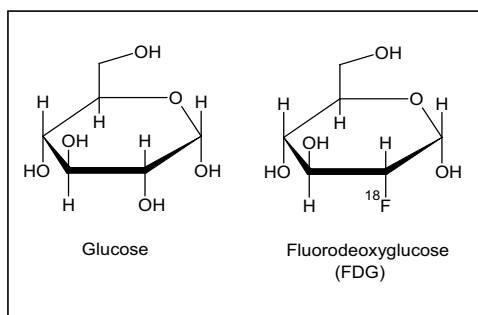
Der Effekt der Paarbildung bildet die entscheidende Grundlage zur Positron-Emissions-Tomographie (PET).

### **3.3 PET-Nuklide**

Bei der PET kommen vor allem radioaktive Isotope der Elemente  $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{14}\text{O}$  und  $^{18}\text{F}$  zum Einsatz. Mit diesen radioaktiven Isotopen lassen sich Trägermoleküle, sogenannte Tracer, herstellen, die der Körper nicht von ihren nichtradioaktiven Pendants unterscheiden kann und die sich somit an gewöhnlichen

### *Theoretischer Teil*

Metabolismusprozessen beteiligen können. Je nach Untersuchung und Krankheitsbild wird das für die hierzu biochemischen und physiologischen Vorgänge am besten geeignete Präparat verwendet. Das Tracer-Prinzip wurde von George de Hevesy in den 1920er Jahren eingeführt und basierte auf der Idee, dass während einer Beobachtung das System (also der Patient) nicht gestört werden soll [25]. Der am häufigsten benutzte Tracer bei der PET ist Fluorodesoxyglucose (FDG, siehe Abbildung 6), da es sich mit seinen Eigenschaften für viele Untersuchungen eignet. Zum Beispiel in der Neurologie bei der Epilepsiediagnostik, in der Onkologie bei der Aufspürung von Tumoren, in der Kardiologie bei Herzerkrankungen und vor allem bei allen Glukosestoffwechselprozessen spielen Tracer eine bedeutende Rolle.



**Abbildung 6: Strukturformel von Glukose (links); Strukturformel von Fluorodesoxyglucose (rechts).**

FDG zeigt zudem im Vergleich zur Glukose die Eigenschaft, dass es nach der Phosphorylierung in der Zelle nicht am Stoffwechsel teilnimmt und sich daher in der Zelle anreichert. Dies ist besonders bei der Aufspürung von Tumoren und Metastasen hilfreich, da Tumorzellen aufgrund ihres entregulierten Wachstums einen hohen Glukose-Verbrauch haben und somit entsprechend viel FDG anreichern.

Die Nuklide, die bei der PET zum Einsatz kommen, werden künstlich in Zyklotrons aus nicht radioaktiven Elementen hergestellt. Aufgrund ihrer kurzen Halbwertszeit ( $T_{1/2}$  liegt für alle Nuklide zwischen 2 min und 110 min, (siehe Tabelle 1) ist es wichtig, dass die Nuklide vor Ort hergestellt werden, damit durch den Transport nicht schon zuviel Aktivität verloren geht. Für den Patienten ist diese kurze Halbwertszeit von Vorteil, da praktisch nach der Untersuchung kein Radionuklid mehr im Körper zurückbleibt. Die Strahlenbelastung, die durch eine PET-Untersuchung entsteht, hält sich somit in vertretbaren Grenzen. Die Messzeiten werden kurz gewählt werden, da man aufgrund der hohen Zerfallsrate in kurzer Zeit viele Ereignisse nachweisen kann und es reicht aus, eine geringe Tracermenge zu verwenden. Die wichtigsten

## *Theoretischer Teil*

Eigenschaften und Einsatzgebiete der PET-Nuklide sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1: Eigenschaften und Einsatzgebiete der gebräuchlichsten Positronenstrahler.**

Nuklid	Molekül	Einsatzgebiet	T <sub>½</sub> Halbwertszeit [min]	Maximale Positronen- energie [MeV]	Maximale lin.Reich- weite in Wasser [mm]
<sup>11</sup> C	Glucose: C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> Acetat: C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Methionin: C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N O <sub>2</sub> S	Glucosestoff- wechselprozesse und Aminosäure- transport (z.B. bei Hirntumoren)	20.4	0.96	1.1
<sup>13</sup> N	Ammoniak: NH <sub>3</sub>	Blutfluss- messungen am Herzen	9.9	1.19	1.4
<sup>14</sup> O	Wasser: H <sub>2</sub> O Kohlenstoffdioxid: CO <sub>2</sub> Sauerstoff: O <sub>2</sub>	Sauerstoff- verbrauch und Blutfluss- messungen	2.9	1.73	1.5
<sup>18</sup> F	2-18F- Fluorodeoxy- glucose (FDG)	Neurologie, Onkologie, Kardiologie, Glucose- metabolismus	110	0.64	1.0

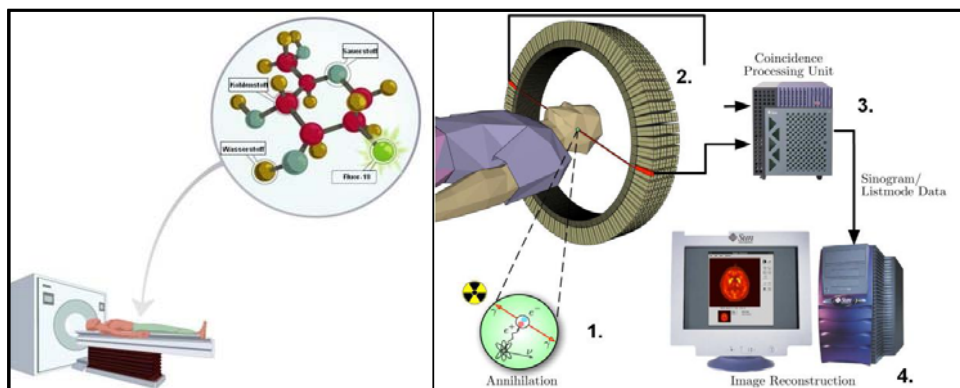
Da die Radionuklide alle Positronen- bzw. Gammastrahler sind, findet nach Verabreichung des Tracers im Körper des Patienten Positronenemission und Annihilation bzw. Auslöschung (siehe Kapitel 3.4) statt. Daher ist es von Interesse die maximale kinetische Energie der entstehenden Positronen zu kennen, um Rückschlüsse auf die mittlere freie Weglänge der Positronen zum Annihilationsort ziehen zu können.

In Tabelle 1 ist die maximale Reichweite der Positronen zum Annihilationsort in Wasser angegeben, da der Körper zum Großteil aus Wasser besteht.

### 3.4 PET-Untersuchung

Im Grunde genommen kann der Ablauf der PET-Untersuchung in vier physikalische Schritte unterteilt werden:

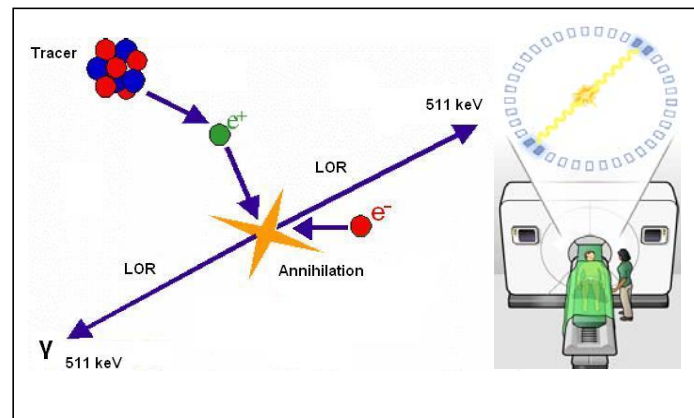
1. Annihilation
2. Detektion
3. Koinzidenzschaltung
4. Computerbildverarbeitung



**Abbildung 7: links; schematische Darstellung der FDG - Tracer - Injektion. Rechts; prinzipielles Verarbeitungsschema der PET. [26]**

Dem Patienten wird ein radioaktiv markiertes Molekül durch Injektion in die Blutbahn, Schlucken in den Magen-Darm-Trakt oder Inhalieren in die Lunge verabreicht (siehe Abbildung 7 links). Das Molekül verteilt sich im Körper, es wird entweder mit dem Blut oder der Atemluft mitgespült, es kann in spezifische Organe diffundieren oder es ist direkt an chemischen Stoffwechselreaktionen beteiligt.

Das Radionuklid, mit denen das Molekül markiert ist, zerfällt über  $\beta$ -Zerfall. Hierbei wandelt sich im Kern des Elements ein Proton in ein Neutron um und es wird ein Positron und ein Neutrino emittiert. Das Positron verliert seine kinetische Energie durch Wechselwirkung mit dem umliegenden Gewebe (vgl. Kapitel 2.2). Es wird abgebremst und abgelenkt bis es annihilert, d. h. wenn es vollständig abgebremst ist, bildet es mit einem Hüllenelektron kurzzeitig ein Positronium, welches praktisch sofort in zwei entgegengesetzt gerichtete  $\gamma$ -Quanten zerfällt. Die  $\gamma$ -Quanten besitzen aufgrund der Energieerhaltung ( $E = mc^2$ ) jeweils eine Energie von 511 keV und fliegen aufgrund der Impulserhaltung in einem Winkel von  $180^\circ$  auseinander (vergleiche Abbildung 7 rechts Punkt 1 bzw. Abbildung 8).



**Abbildung 8: links; schematische Darstellung des Annihilationsprozeß. Rechts; schematische Darstellung der Detektion der  $\gamma$ -Quanten durch den Szintillatortoring. [27]**

Da die zwei  $\gamma$ -Quanten also idealerweise in entgegengesetzte Richtung auseinanderfliegen, muss die Quelle irgendwo auf einer geraden Verbindungslinie zwischen den beiden Detektoren, die die  $\gamma$ -Quanten registriert haben, liegen.

Man nennt diese Verbindungslinie auch Line of Response (LOR). Streng genommen befindet sich jedoch nicht die Quelle, also der Ort der Positronenemission, sondern der Annihilationsort auf der LOR. Im Falle der PET beträgt die maximale Reichweite der Positronen zum Annihilationsort aber nur ein bis anderthalb Millimeter.

Der Nachweis der  $\gamma$ -Quanten erfolgt mit Hilfe einer sog. Koinzidenzdetektion, d.h. es werden nur Ereignisse gezählt, wenn zwei  $\gamma$ -Quanten gleichzeitig detektiert werden. Gleichzeitig bedeutet dies, dass die  $\gamma$ -Quanten innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls (die Koinzidenzauflösezeit liegt typischerweise bei 10-20 ns) nachgewiesen werden müssen.

Da die  $\gamma$ -Quanten auf ihrem Weg zum Detektor mit dem umliegenden Gewebe wechselwirken können, kann dies zu Fehlern bei der Detektion führen. Neben den echten Koinzidenzen, die auftreten, wenn zwei  $\gamma$ -Quanten des gleichen Zerfallsereignisses ungestört und unabgeschwächt das Objekt verlassen, gleichzeitig detektiert werden und ihre volle Energie von 511 keV im Detektor deponieren (Photopeak-Ereignisse), kann es noch zu Streu- und Zufallskoinzidenzen kommen. Streukoinzidenzen, vorwiegend durch Comptoneffekt bzw. Comptonstreuung (vgl. Kapitel 3.1) verursacht, können von innerhalb oder von außerhalb des zu betrachteten Systems auftreten. Aufgrund der Streuung kann nun die Linie, auf der

der Zerfall stattgefunden hat, nicht mehr rekonstruiert werden und es entsteht eine falsche LOR, die nicht einem tatsächlichen Zerfallsereignis entspricht.

Zufallskoinzidenzen treten vermehrt bei hoher Aktivitätskonzentration auf. Hierbei werden zwei oder mehrere  $\gamma$ -Quanten, die allerdings nicht zum gleichen Zerfallsereignis gehören, gleichzeitig registriert. Das zu dem jeweiligen Zerfallsereignis gehörige andere  $\gamma$ -Quant wird in diesem Falle entweder absorbiert oder es liegt außerhalb des Detektorbereichs. Streu- und Zufallskoinzidenzen liefern eine falsche LOR und reduzieren somit die Bildqualität und die Genauigkeit quantitativer Aussagen. Idealerweise möchte man nur echte Koinzidenzen messen, deswegen müssen Korrekturmaßnahmen durchgeführt werden, um störende Koinzidenzereignisse wie Streu- und Zufallskoinzidenzen herauszufiltern. Da gestreute  $\gamma$ -Quanten aufgrund der Comptonstreuung (vgl. Kapitel 2.2) typischerweise eine niedrigere Energie als 511 keV im Detektor deponieren, besteht durch den Energievergleich (z.B. durch Impulshöhenanalyse) die Möglichkeit Streukoinzidenzen von Photopeak-Ereignissen zu trennen.

Zufallskoinzidenzen lassen sich dadurch minimieren, dass man die Koinzidenzauflösezeit möglichst klein wählt.

### **3.5 Detektormaterialien**

Ein Szintillatordetektor besteht aus dem szintillierenden Medium, einem Lichtleiter (optional) und einem Photodetektor. Unter Szintillation versteht man die Emission von Photonen (sichtbares Licht, UV- oder Röntgenstrahlen) nach Anregung von Atomen oder Molekülen des szintillierenden Materials durch energiereiche Strahlung ( $\gamma$ - oder Teilchenstrahlung) nicht zu verwechseln mit der Lumineszenz, die als Überbegriff für die Emission von Photonen sichtbares Licht, UV- oder Röntgenstrahlen) dient. Die Energie kann z. B. in Form von Licht ( $\rightarrow$  Photolumineszenz), Wärme ( $\rightarrow$  Thermolumineszenz), Schall ( $\rightarrow$  Sonolumineszenz), elektrischer Energie ( $\rightarrow$  Elektrolumineszenz) oder durch mechanische Deformation ( $\rightarrow$  Tribolumineszenz) zugeführt werden. Auch chemische Reaktionen können zur Lichtemission führen ( $\rightarrow$  Chemolumineszenz, in lebenden Organismen: Biolumineszenz) [28].



## *Theoretischer Teil*

---

Bei einfallender  $\gamma$ -Quanten-Bestrahlung des transparenten Szintillatormaterials, wird die Energie in Szintillationslicht umgewandelt und das Licht wird an die angekoppelten Photomultiplier (PMT) weitergeleitet. Die Lichtquanten schlagen aus dem Diodenmaterial des Photomultipliers Elektronen heraus, die um ein Vielfaches verstärkt werden. Das elektrische Signal, welches man erhält, wird dann anschließend auf Koinzidenz geprüft.

Die Effizienz des verwendeten Detektormaterials zum Nachweis der 511 keV  $\gamma$ -Quanten hängt von mehreren Faktoren ab:

- Hohe Dichte und Ordnungszahl  
Je dichter das Material und je höher die mittlere Kernladungszahl des Szintillators, desto größer ist die Absorptionswahrscheinlichkeit für  $\gamma$ -Quanten und desto kleiner die Schwächungslänge für die Quanten.
- Lichtausbeute  
Die  $\gamma$ -Quanten sollten ihre Energie vollständig in Szintillationslicht umwandeln.
- Kurze Lichtabklingzeit des Szintillationslichts, kurze Totzeit  
Das Szintillationslicht sollte schnell ansteigen und wieder abfallen, d.h. in kurzen Pulsen auftreten, um das Detektorelement für nachfolgende Ereignisse nicht zu lange zu blockieren.

Bei den ersten hergestellten PET-Scannern hat man als Szintillatoren Thallium-dotiertes Natriumiodid (NaI) verwendet, dass nach und nach von anderen Szintillatoren wie Bismutgermanat  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO), Luthetiumorthosilikat  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO) und Gadoliniumorthosilikat (GSO) abgelöst wurde [29, 30].

Folgende Tabelle stellt die Eigenschaften dieser Szintillatortypen gegenüber:

**Tabelle 2: Übersicht über die Eigenschaften der gängigsten PET-Szintillatoren**

	LSO:Ce	BGO:Ce	GSO: Ce	NaI:TI
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	7.4	7.1	6.7	3.7
Abklingzeit (ns)	40	300	60	230
Lichtausbeute (Photonen / MeV)	28000	8200	10000	38000

## *Theoretischer Teil*

Vergleicht man nun die Eigenschaften der Szintillatoren mit den Anforderungen, die ein PET-Detektor erfüllen sollte, so stellt man fest, dass LSO derzeit den besten Kompromiss bietet.

Nachteil von NaI:TI und BGO ist die langsame Abklingzeit, die bei 200-300 ns liegt. GSO weist zwar eine bessere Abklingzeit auf, hat aber eine geringe relative Ausbeute, weshalb sich dieses Material nicht dauerhaft als PET Szintillator durchsetzen konnte. Bis zum Jahr 2000 waren die meisten PET-Geräte mit BGO-Szintillatoren ausgestattet. Die schlechte Abklingzeit wurde durch eine Modifikation, dem so genannten Blockdetektor, verbessert. Blockdetektoren zeichnen sich dadurch aus, dass ein Kristall in viele kleine Einzelkristallelemente zersägt wird. Ein BGO-Block ist mit unterschiedlich tiefen Schnitten versehen. Die Schnitttiefen sind so gewählt, dass eine richtige Kristallidentifikation für alle Kristalle mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgt. Die Einschnitte sind mit einem das Szintillationslicht gut reflektierenden Material gefüllt. Die Tiefe der Kristallschnitte ist geringer als die Blocktiefe, somit kann der BGO-Block gleichzeitig als Detektor als auch als Lichtleiter zwischen Kristallen und Photomultiplier fungieren. Dies hat den Vorteil, dass man auf Lichtleiter verzichten kann und somit der Szintillationslichtanteil, der beim Transport über Lichtleiter verloren gehen würde, erhalten bleibt.

Die Modifikation als Blockdetektor hat sich auch für LSO und andere Verbindungen durchgesetzt (High-Resolution PET) [31]. Die rasante Veränderung des transparenten Szintillatormaterials zeigt, dass weitere Verbesserungsmöglichkeiten durchaus bestehen. So stehen verschiedene Zusammensetzungen, deren Synthesewege und auch die Eigenschaften transparenter Keramiken weiterhin im Zentrum wissenschaftlicher Arbeiten. Tabelle 3 zeigt die Szintillatormaterialkandidaten mit ihren entscheidenden Szintillatoreigenschaften, die im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen.

**Tabelle 3: Übersicht der Eigenschaften der ausgewählten Szintillatormaterialkandidaten. [32-34]**

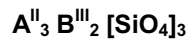
Szintillatormaterial-Kandidat	Dichte [g / cm <sup>3</sup> ]	Lichtausbeute [Photonen/MeV]	Totzeit [ns]
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	4,56	17000	3000
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Nd	4,56	19000	20
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Pr	4,56	27000	<25
Lu <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	6,71	23000	400
Lu <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Pr	6,71	24000	8-10
YPO <sub>4</sub>	4.75	22000	500-1000
YPO <sub>4</sub> :Ce	4.75	5500	8-12
LuPO <sub>4</sub>	6.53	28000	1500
LuPO <sub>4</sub> :Pr	6.53	30000	5

## 4. Materialauswahl

### 4.1 Granate

#### 4.1.1 Allgemein

Als Granat, vom griechischen Wort *granum* (deutsch: Korn), wird eine ganze Gruppe von Silikat-Mineralien bezeichnet, deren chemische Zusammensetzung sich durch folgende allgemeine Formel beschreiben lässt:



Dabei steht  $A^{II}$  für ein zweiwertiges Kation, z. B. Calcium, Magnesium, Eisen oder Mangan und  $B^{III}$  für ein dreiwertiges Kation, z. B. Aluminium, Eisen, Titan, Vanadium oder Chrom. Typische Vertreter für diese Mineralien sind das Grossular  $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ , der dunkelrote Pyrop  $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ , der rotschwarze Almandin  $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$  und der smaragdgrüne Uwarowit. [35]

Granate kristallisieren kubisch mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die  $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ -Granatstruktur beispielsweise besteht aus einem Netzwerk von  $[SiO_4]$ -Tetraedern und  $[AlO_6]$ -Oktaedern. Diese sind jeweils über Ecken miteinander verknüpft, jedes Tetraeder nur mit Oktaedern und umgekehrt (vgl. Abbildung 9). Kalzium hat die Koordinationszahl acht bzw. ist von acht Sauerstoffionen in Form eines Dodekaeders umgeben  $[CaO_8]$  (vgl. Abbildung 9).

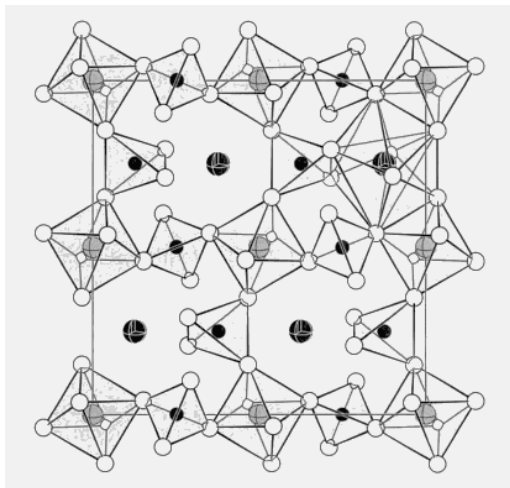


Abbildung 9: Schematische Darstellung der  $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ -Granatstruktur [36].

### *Theoretischer Teil*

---

Granate gehören zum kubischen Kristallsystem und zeigen als charakteristische Kristallform Rhombendodekaeder (vgl. Abbildung 10).



**Abbildung 10: Foto einiger Granate.**

Bei siliziumfreien Granaten, beispielsweise Yttrium-Aluminium-Granat  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG), sind die Siliziumatome durch Aluminiumatome ersetzt. Die Aluminiumatome können auch durch andere dreiwertigen Ionen (z.B.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ) oder auch Kombinationen dieser ersetzt werden. Auch Yttrium kann durch andere Seltenerdmetallionen ersetzt werden. Beispiele dafür sind Yttrium-Eisen-Granat  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG) oder Gadolinium-Gallium-Granat  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG). Viele solcher substituierten Granate findet man heute in hochtechnologischen Applikationen wie z. B. mit Neodym dotiertes YAG, dass als Laserkristall (Nd:YAG-Laser) dient oder YIG das in der Hochfrequenztechnik und als magnetischer Datenspeicher verwendet wird [37].

#### 4.1.2 Yttrium-Aluminium-Granat (YAG)

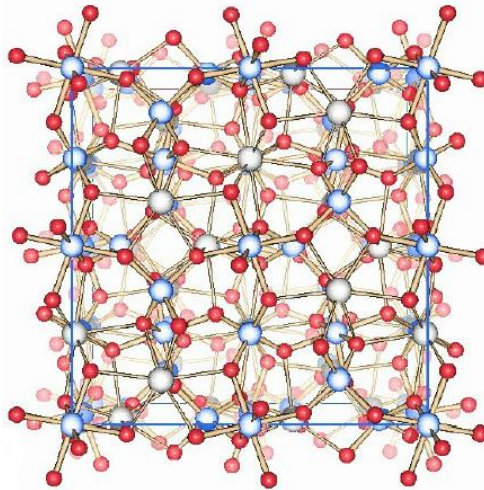
Vorteilhafte spektroskopische sowie optische Eigenschaften, hohe mechanische Stabilität und thermische Leitfähigkeit sind wichtige Eigenschaften des YAG, die es für industrielle Applikationen sehr interessant machen. Die ersten wissenschaftlichen Erkenntnisse sammelte Menzer bereits 1928 und setzte damit den Grundstein zur Erforschung der Granatgruppe. [38].

Die Verwendung von YAG ( $\text{Y}_3^{\text{III}}\text{Al}_2[\text{AlO}_4]_3$ ) als Lasermaterial beruht auf dem Einbau geringer Mengen von Lanthanoiden (z.B. Neodym) auf den Y-Plätzen. Heutzutage

### *Theoretischer Teil*

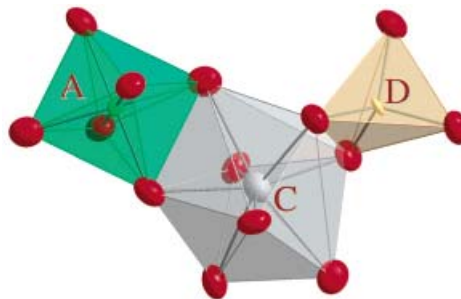
haben sich seltenerd-dotierte YAG-Kristalle wie z.B. YAG:Nd und YAG:Yb als Wirtskristalle in Lasern durchgesetzt.

Die Kristalle der Granate können der kubisch raumzentrierte Raumgruppe  $Iad3$  ( $O_h^{10}$ ) zugeordnet werden.



**Abbildung 11: YAG-Struktur. Sauerstoffatome sind rot gekennzeichnet, Yttriumatome sind weiß gekennzeichnet während die Aluminiumatome blau gekennzeichnet sind.**

Eine Einheitszelle der Granat- bzw. YAG-Struktur beinhaltet 160 Atome. Allgemein wird die Summenformel natürlicher Granate als  $C_3A_2D_3O_{12}$  beschrieben. Dabei handelt es sich bei C im Falle von YAG um die Yttriumionen, die aufgrund ihrer Größe mit den acht koordinierten Sauerstoffionen einen Polyeder ausbilden, der über Ecken mit den Aluminiumtetraedern  $[AlO_4]^{4-}$  ( $D=Al$ , Aluminium ersetzt Siliziumionen der Granatstruktur) und den dementsprechenden Alumuniumoktaedern ( $A=Al$ ) verknüpft sind (vgl. Abbildung 12).



**Abbildung 12: Ausschnitt aus der YAG-Struktur. Koordination der Al-Oktaeder (A) über dem Y-Polyeder (C) mit den Al-Tetraeder (D) [39].**

## *Theoretischer Teil*

---

Vor allem die optischen Eigenschaften des YAG führten zu zahlreichen Anwendungen, in denen es als optischer Werkstoff eingesetzt wird. Somit rückten Kristalle mit Granatstruktur immer mehr in den Mittelpunkt wissenschaftlichen Interesses. Beispielsweise zeigt YAG bei der Gammaquantenabsorption eine Lichtausbeute von 17000 Photonen pro MeV, was den vergleichbaren Wert zu  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) (8200 Photonen pro MeV), einem gängigen Szintillatordetektorwerkstoff, um mehr als den doppelten Wert übersteigt [40, 41]. Die verhältnismäßig geringe Dichte von YAG ( $4,56 \text{ g / cm}^3$ ) wirkt sich durch die damit verbundene lange Totzeit d.h. die Zeit in der das Szintillatormaterial vom erregten Zustand in den normalen Zustand zurückfällt und damit unerregbar bleibt, negativ auf die Szintillatoreigenschaften aus.

### 4.1.3 Luthetium-Aluminium-Granat (LuAG)

Neueste Entwicklungen beschäftigen sich mit der Erhöhung der Dichte des Granatsystems durch Ersetzen der Yttrium-Ionen mit Luthetium-Ionen. Das  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG) hat dieselbe Kristallstruktur wie YAG (siehe Abbildung 11) und zeigt annähernd gleiche spektroskopische Eigenschaften [42].

Durch Erhöhung der Dichte im LuAG ( $6,71 \text{ g / cm}^3$ ) konnte die entsprechende Totzeit deutlich verkleinert werden. Diese Verbesserung der Szintillationseigenschaft (23000 Photonen pro MeV) macht LuAG zu einem attraktiven Szintillatorwerkstoffskandidaten.

## **4.2 Phosphate**

### 4.2.1 Allgemein

In der Natur sind Phosphate weit verbreitet, z.B. in Knochen als Kalziumphosphat oder als Nährstoffe im Boden. Auch viele Mineralien wie Apatit

## *Theoretischer Teil*

( $\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ ), Pyromorphit ( $\text{Pb}_5[\text{Cl}/(\text{PO}_4)_3]$ ) und Vivianit ( $\text{Fe}_3^{2+}[\text{PO}_4]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) sind aus Phosphorverbindungen aufgebaut.

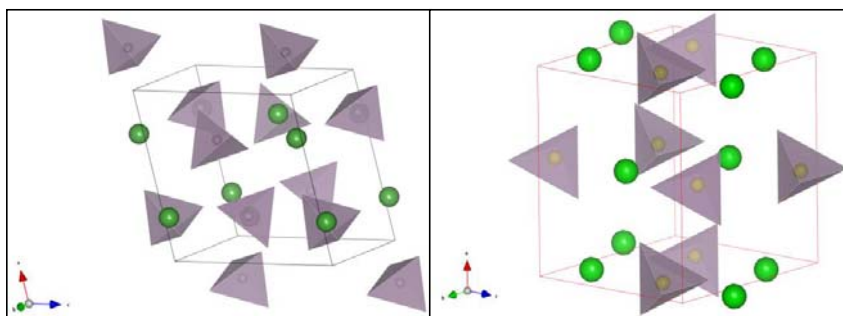
Phosphate lassen sich als Salze der Phosphorsäure insbesondere der *ortho*-Phosphorsäure, deklarieren. Die *ortho*-Phosphate lassen sich in drei Gruppen einordnen (siehe Tabelle 4).

**Tabelle 4: Übersicht der *ortho*-Phosphate.**

<b><i>ortho</i>-Phosphor-säure</b>	$\text{H}_3\text{PO}_4$
<b>primäre <i>ortho</i>-Phosphate</b>	$\text{MH}_2\text{PO}_4$
<b>sekundäre <i>ortho</i>-Phosphate</b>	$\text{M}_2\text{HPO}_4$
<b>tertiäre <i>ortho</i>-Phosphate</b>	$\text{M}_3\text{PO}_4$

Bei den primären Phosphaten (Dihydrogenphosphate) ist nur ein Wasserstoffatom durch ein Metallatom ersetzt. Bei den sekundären Phosphaten (Hydrogenphosphate) sind zwei und bei den tertiären Phosphaten drei substituiert. Letztere Gruppe wurde in Verbindung mit Seltenerdmetallen aufgrund ihrer Szintillationseigenschaften als geeignete Detektorwerkstoffkandidaten bestimmt (siehe Kapitel 1.2) [43].

Die tertiären Seltenerdphosphate können wiederum in zwei Klassen unterschieden werden (siehe Abbildung 13).

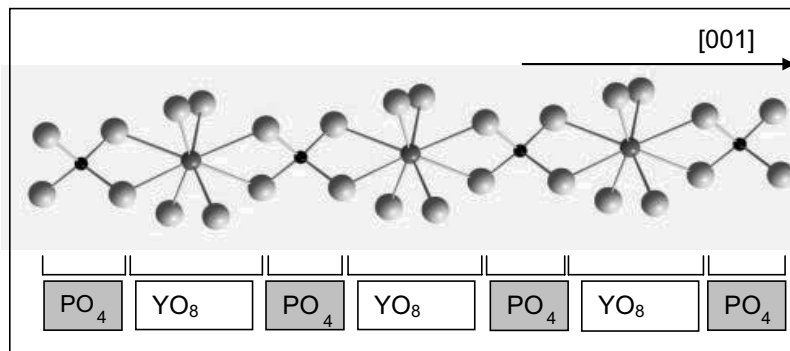


**Abbildung 13: monokline Monazit-(links) und tetragonale Xenotim-Kristallstruktur (rechts) der tertiären Seltenerdphosphate.**

Während tertiäre Seltenerdphosphate mit leichteren Seltenerdmetallen ( $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) monoklin sind und in der sogenannten Monazit-Kristallstruktur kristallisieren, kristallisieren mittelschwere und schwere Lanthanoide ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Tb-Lu}$ ) in der tetragonalen Xenotim-Kristallstruktur.

#### 4.2.2 Yttriumphosphat

Yttriumphosphat wird aus dem Mineral Xenotim bzw. Ytterspath gewonnen. Oft werden Uran und andere Elemente wie Erbium, Thorium, Ytterbium, Zirkonium und das Calcium in Spuren im Xenotim gefunden, wo sie das Yttrium ersetzen. Bemerkenswert ist auch, dass Xenotim eine der wenigen Phosphatminerale ist, die keine Wassermoleküle, Hydroxide oder Chloride enthalten. Es gehört zu der Gruppe der anhydrogenen Phosphate [44].



**Abbildung 14:** Struktur einer typischen Xenotim-Kette aus alternierenden YO<sub>8</sub>-Polyedern und PO<sub>4</sub>-Tetraedern entlang der [001]-Sichtachse.

Die prinzipielle Einheit der Xenotimstruktur ist eine Kette aus alternierenden PO<sub>4</sub>-Tetraedern und YO<sub>8</sub>-Polyedern (siehe Abbildung 14), die über Kanten miteinander verbunden sind. Untereinander sind die Ketten durch die Dodekaeder verbunden, die ebenfalls Kanten miteinander teilen. Damit besteht eine entfernte Ähnlichkeit mit der Granatstruktur [45].

#### 4.2.3 Luthetiumphosphat

Beim Luthetiumphosphat handelt es sich um das letzte Seltenerdphosphat in der Gruppe der Lanthanoide, das genauso wie das Yttriumphosphat eine Xenotim-Kristallstruktur besitzt (siehe Abbildung 14).

Analog zu den Granaten kann beim Austausch des Seltenerdmetalls, im gegebenen Fall Luthetium anstelle von Yttrium, eine Dichteerhöhung festgestellt werden.



## **5. Vom Grünkörper zur Keramik**

### **5.1 Synthese**

#### **5.1.1 Allgemein**

Als Synthesewege für YAG und LuAG haben sich im Wesentlichen drei verschiedene Methoden durchgesetzt. Eine einfache nasschemische und leicht handhabbare Methode ist die Pechini-Methode, bei der als Edukte die jeweiligen Nitrate der gewünschten Elemente eingesetzt werden [46].

Eine zweite Möglichkeit bietet das Sol-Gel Verfahren. Damit wird ein nasschemisches Verfahren bezeichnet, mit dem man Pulver, funktionelle Oberflächenbeschichtungen, dichte und poröse Volumenkörper (z.B. als Katalysatorträger oder Filter) sowie Fasern herstellen kann. Wichtige herstellbare Werkstoffe sind Gläser und Keramiken. Der Vorteil dieser Methode gegenüber konventionellen Methoden ist die deutlich geringere Prozesstemperatur (etwa 1000°C statt 1600°C), welche vor allem durch die verfahrensbedingte Homogenität der beteiligten Stoffe ermöglicht wird. Dadurch ist dieses Verfahren auch kostengünstiger und mit weniger Aufwand verbunden.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit der Co-Prezipitationsmethode. Dabei werden jeweilige Salze der Ausgangsverbindungen im sauren Milieu gelöst und mit meist basischen Reagenzien gefällt (z. B. über Hydroxidfällung). Vorteil dieser Methode sind die kleinen Partikelgrößen der daraus resultierenden Produkte.

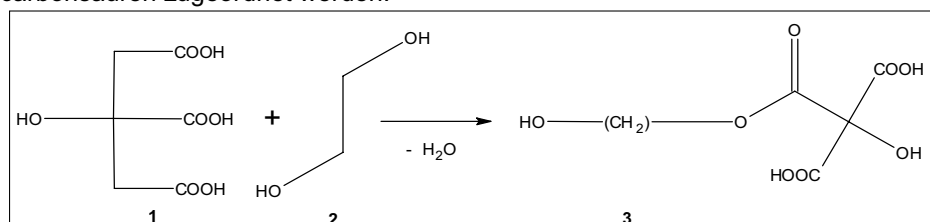
#### **5.1.2 Pechini-Methode**

Bei der Pechini-Methode handelt es sich um einen kombinierten Prozess aus Metallkomplexbildung und einer *in situ* organischen Polymerisation. Neben den Metallnitraten werden Zitronensäure (CA) als Komplexbildner und Ethylenglykol (EG) als Monomer für die Polykondensation der Polymerisation hinzugegeben. Dies führt zur Bildung stabiler Metallkomplexe und damit verringert sich die Konzentration freier

### Theoretischer Teil

Metallionen in Lösung durch Bildung löslicher Chelate. Es kommt zum Aufbau von vielen metallorganischen Monomeren.

Wie in Abbildung 15 dargestellt, kann Zitronensäure durch das Vorhandensein von drei Carboxylgruppen und einer Hydroxidgruppe der Gruppe der Hydroxycarbonsäuren zugeordnet werden.

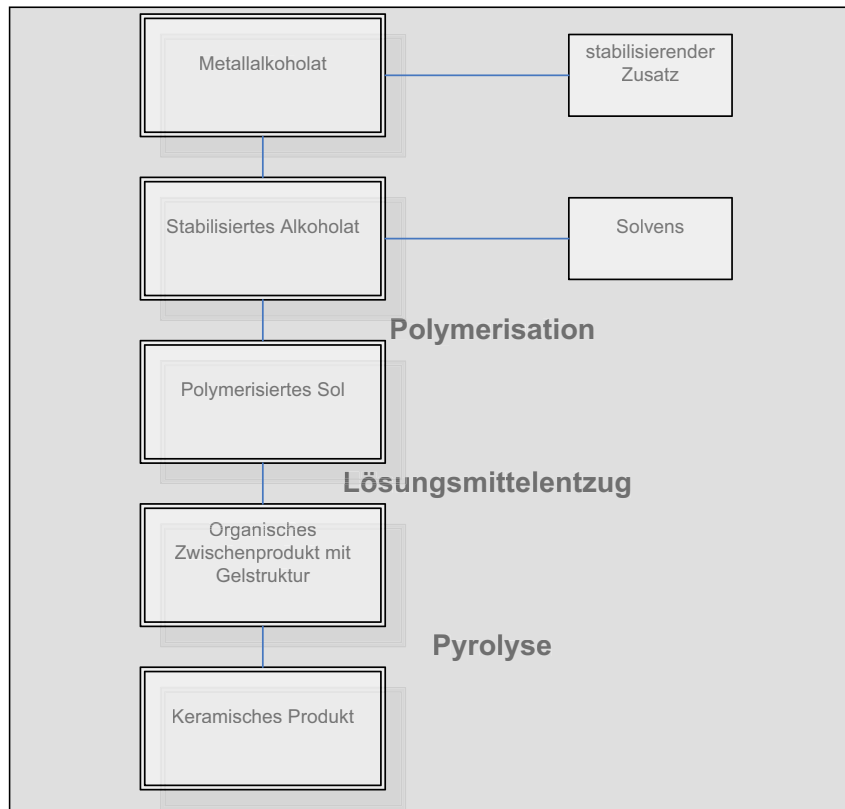


**Abbildung 15: Strukturformel der Zitronensäure (1), die mit vielen Metallen Chelatkomplexe bildet, die unter Zugabe von Ethylenglykol (2) polymerisiert werden können (3).**

Als zweiwertiger Alkohol reagiert Ethylenglykol mit Zitronensäure bzw. Carbonsäuren unter Bildung eines Esters. Diese Veresterung führt zum Aufbau von einem Netzwerk von organischen Oligomeren, die zu einer homogenen Verteilung der Metallionen führt. Die Zersetzung dieser Oligomere durch Erhitzung, führt letztendlich zur Bildung der jeweiligen Verbindung.

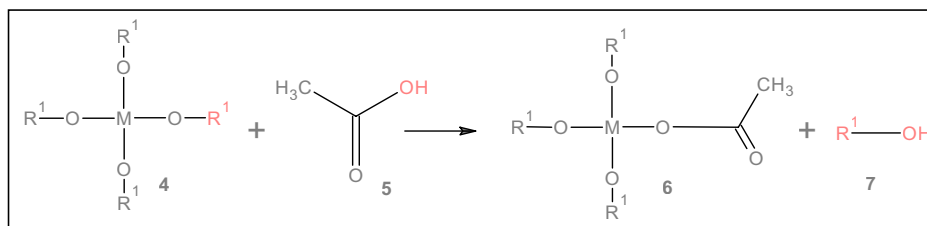
#### 5.1.3 Sol-Gel-Synthese

Der erste Schritt im Sol-Gel-Verfahren ist die Herstellung eines Sols. Ein Sol ist eine Suspension feinsten Partikel, Cluster oder größerer Moleküle in einer Flüssigkeit. Zu seiner Herstellung werden die Ausgangsmaterialien, die so genannten Prekursoren wie Metallalkoholate (Alkoxide), Metallsalze oder Metalloxide, in eine wässrige Lösung gebracht (vgl. Abbildung 16).



**Abbildung 16: schematischer Verfahrensablauf der Sol-Gel-Synthese [47].**

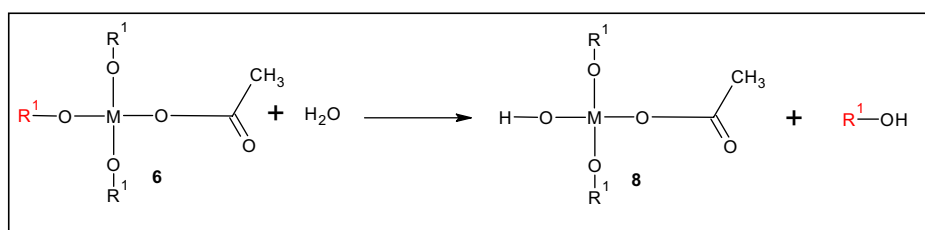
Als Metallalkoholat wird das Produkt der Reaktion von Alkoholen mit Alkalimetallen, Erdalkalimetallen oder Aluminium unter Freisetzung von Wasserstoff bezeichnet. Die Lösung wird in der Regel mit einer Säure oder Base als Katalysator sowie oft auch mit einer organischen Substanz als Reaktionsmoderator bzw. Komplexbildner versetzt.



**Abbildung 17: Stabilisierung eines Metallalkoholats (4) durch einen Komplexbildner, im gegebenen Fall Essigsäure (5). Reaktion führt zu einem stabilisierten Alkoholat (6) und einem Restalkohol (7).**

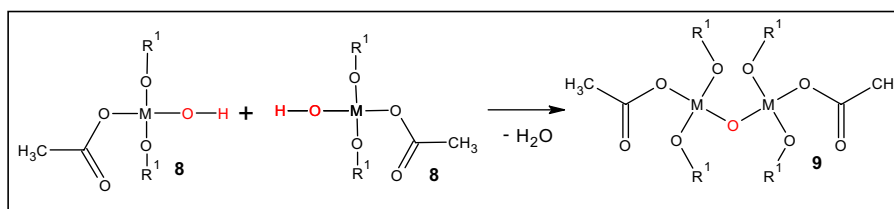
## *Theoretischer Teil*

Metallalkoholate sind äußerst reaktionsfreudig, und können beispielsweise mit Wasser oder organischen Verbindungen reagieren (vgl. Abbildung 17). Dabei werden die Alkoholreste abgespalten. Dies nutzt man aus, um Sole mit polymerischen Strukturen herzustellen. Durch Zugabe von Wasser erreicht man nun eine Hydrolyse des Alkoholats. Eine organische Verbindung, z.B. Essigsäure, die dem Alkoholat vor der Hydrolyse zugegeben wird, verhindert, dass der Komplex vollständig hydrolysiert und als Hydroxid ausfällt, d.h. man stabilisiert das Alkoholat. Abbildung 17 und Abbildung 18 verdeutlichen diese Reaktionen.



**Abbildung 18: Hydrolyse durch Zugabe des Solvens Wasser zur Vorbereitung der Polymerisation.**

Diese teilhydrolysierten Metallalkoholate können nun miteinander polymerisieren (siehe Abbildung 19). Es bilden sich Ketten und, abhängig von der Stabilisierung, dreidimensionale Netzwerke. Das durch die Reaktion entstehende Wasser kann natürlich für eine weitere Hydrolyse sorgen.



**Abbildung 19: Polymerisationsreaktion der allgemeinen Sol-Gel-Synthese.**

Durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen bilden sich aus den Prekursoren kleine Partikel oder größere Moleküle. Die Partikel haben eine Größe im Nanometerbereich und werden im Sol vor allem durch elektrische Wechselwirkung untereinander und ihrem Raumbedarf stabilisiert. Dieses Sol kann auf verschiedene Arten weiter verwendet werden [48].

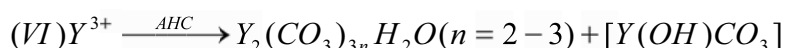
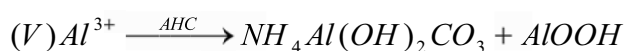
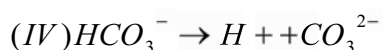
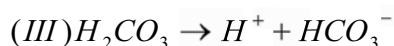
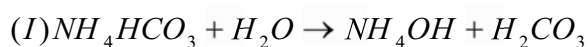
Man kann es z.B. als dünne Schichten auftragen, zu Fäden spinnen oder direkt gelieren lassen.

## *Theoretischer Teil*

Pulver können mit Hilfe der Sol-Gel-Methode über verschiedene Syntheserouten hergestellt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Sol-Gel-Methoden angewendet. Während man bei der Glykolat-Methode als Komplexbildner Ethylenglykol benutzt, wird bei der Alkoxid-Methode Isopropanol als Komplexbildner eingesetzt.

### 5.1.4 Co-Prezipitationsmethode

Bei der Co-Prezipitation handelt es sich um eine pH-kontrollierte Fällungsreaktion. Hierbei werden die jeweiligen Nitrate in Solvensmittel (im gegebenen Fall wurden Wasser oder Ethanol eingesetzt) gelöst, dieser Lösung wird dann langsam eine Base wie z.B. Methylamin, Triethylamin oder Ammoniumhydrogencarbonat (AHC) hinzuge tropft. [49] Bei dem daraus resultierenden Niederschlag, handelt es sich um die jeweiligen Hydroxycarbonate (siehe Abbildung 20).



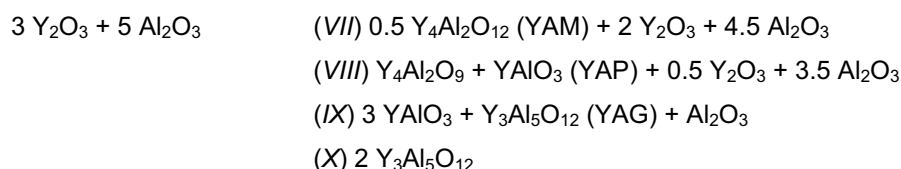
**Abbildung 20:** Die jeweiligen Gleich-gewichtsreaktionen, die Einfluss auf die gelösten Metalle in AHC-Lösung nehmen, sind in den Gleichungen I-VI beschrieben.

Reaktionsgleichung **V** in Abbildung 20 zeigt die Ausfallmöglichkeiten für freies  $Al^{3+}$ . Hier fällt es entweder als Aluminiumhydroxid  $AlOOH$  oder als  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  aus. [50]  $Y^{3+}$  fällt dagegen entweder als Carbonat oder als basisches Carbonat aus, wie in Reaktionsgleichung **VI** dargestellt.

### 5.1.5 Festkörperreaktion

Die konventionelle Methode zur Herstellung oxidischer Materialien ist das sogenannte *mixed-oxide*-Verfahren. Eine Festkörperreaktion liefert hierbei die gewünschte Verbindung, als Ausgangsstoffe kommen binäre Oxide, Carbonate oder Hydroxide zum Einsatz. Entscheidend ist eine gute Homogenisierung der Ausgangsverbindungen, die unter relativ hohen Temperaturen gesintert werden müssen. Die Festkörperreaktion wird durch Diffusionsprozesse bestimmt. Zur Erreichung der gewünschten Kristallstruktur müssen die Metallionen weite Diffusionswege zurücklegen, die durch die Teilchengröße der Edukte bestimmt werden. Die Überwindung von Korngrenzen stellt bei der Neuorientierung in der Produktstruktur eine weitere Behinderung der Diffusion dar. Insgesamt werden dabei die Reaktionszeiten von langsamen Vorgängen bestimmt, so dass lange Sinterzeiten und hohe Temperaturen benötigt werden [51].

Das  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System und deren Phasenbildung, wurden bereits mehrfach wissenschaftlich untersucht [52-54]. Bei der Reaktion der Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  im Molverhältnis 5:3 zur Bildung der YAG-Phase entstehen nacheinander folgende Phasen:



Im System  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind drei quasibinäre Verbindungen bekannt mit den Stöchiometrien  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (YAM),  $\text{YAlO}_3$  (YAP) und  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG). Das Aluminat  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (YAM) besitzt eine monokline Symmetrie. Die Phase ist nur für Seltene Erden mit höherer Atomzahl stabil und ist isostrukturell mit den natürlich vorkommenden Mineralien der Wöhleritgruppe (Cuspidingruppe) [55]. Untersuchungen von Kolitsch et al. wiesen eine hohe Löslichkeit für  $\text{SiO}_2$  nach. Die maximale Löslichkeit liegt bei etwa 19 Mol% bei 1600°C [54]. Die Phase  $\text{YAlO}_3$  (YAP) lässt sich dem Perowskitstrukturtyp zuordnen. Die Symmetrie hängt von der Kationengröße ab [56]. So zeigt zum Beispiel das Lanthanaluminat eine rhomboedrische Symmetrie. Mit abnehmendem Ionenradius sinkt die Stabilität der

## *Theoretischer Teil*

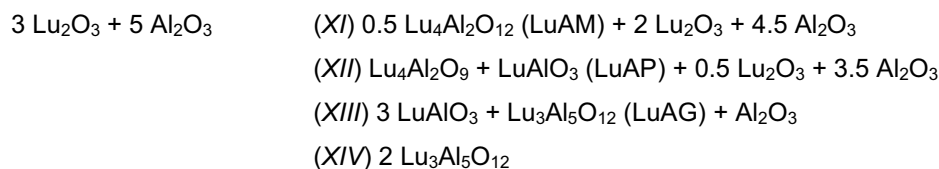
---

rhomboedrischen Phase zugunsten der orthorhombischen Symmetrie. Die Grenze liegt zwischen Sm und Nd. Die Verbindung  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) zeigt die kubische Granatstruktur und tritt für Tb bis Lu und für Y auf.

Werden hochreaktive Ausgangsmaterialien verwendet um YAG herzustellen, ist eine YAG-Phasenumwandlung bereits bei niedrigen Temperaturen (900°C-1200°C) zu erwarten [57].

Der Schmelzpunkt des YAG wird gut übereinstimmend mit anderen Quellen mit 1942°C angegeben. [58, 59]

Ähnlich wie im  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System, kommt es bei einer Mischung von  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im stöchiometrischen Molverhältnis zur Phasenausbildung des dementsprechenden Granats. Auch im  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System können drei Gesamtphasen beobachtet werden.



Analog zum  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System sind drei Verbindungen (LuAM, LuAP und LuAG) aus dem  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System bekannt. In Abhängigkeit der Reaktivität der eingesetzten Edukte, kann eine Phasenumwandlung zum LuAG in einem Temperaturbereich von 1200-1600°C erwartet werden [60, 61].

## **5.2 Formgebung des Pulvers**

### **5.2.1 Allgemein**

Bevor ein keramischer Körper hergestellt wird, muss dieser geformt werden. Die Technik der Formgebung spielt demnach eine wichtige Rolle.

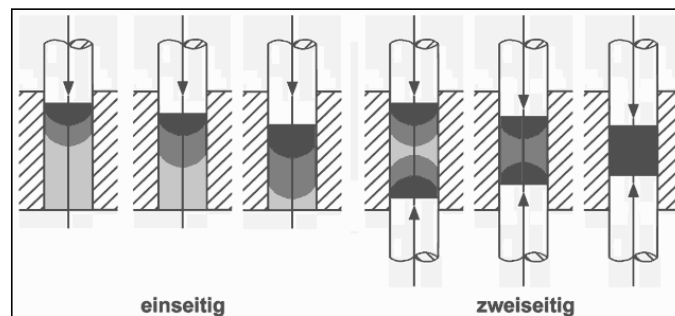
Die Formgebung hat die Aufgabe, nach der Pulveraufbereitung durch ein Formgebungsverfahren einen handhabungsfesten Formkörper bzw. Grünkörper

herzustellen. Hierzu stehen verschiedene Methoden zur Auswahl, wobei i. A. zwischen Trockenpress - und Naßpresstechnologien unterschieden werden kann.

### 5.2.2 Uniaxiales Pressen

Beim uniaxialen Pressen handelt es sich um die geläufigste Trockenpresstechnologie. Es umfasst die Verdichtung eines körnigen Pressgutes, das pulvrig oder granuliert vorliegt. Dabei wird Druckkraft entlang der axialen Richtung aufgebracht. Die Verwendung steifer Matrizen und Stempel gewährleistet eine gute Formgenauigkeit der Presslinge. Oftmals kommen komplizierte mehrteilige Formen mit differenzierten Stempelbewegungen zum Einsatz. Die uniaxialen Presssysteme arbeiten entweder mechanisch oder hydraulisch.

Grundsätzlich unterscheidet man beim uniaxialen Pressen das ein- und zweiseitige Pressen (siehe Abbildung 21).



**Abbildung 21: Einseitiges (links) und zweiseitiges (rechts) uniaxiales Pressen [62].**

Beim einseitigen Trockenpressen wird die Matrize mit Pressgut befüllt, und die Bewegung nur eines Stempels relativ zur Matrize verdichtet die Pressgutschüttung. Die Pressneutrale liegt senkrecht zur Pressrichtung und ist der Bereich der geringsten Verdichtung des Presslings. Beim einseitigen Pressen entsteht sie im unteren Teil des Presslings [63].

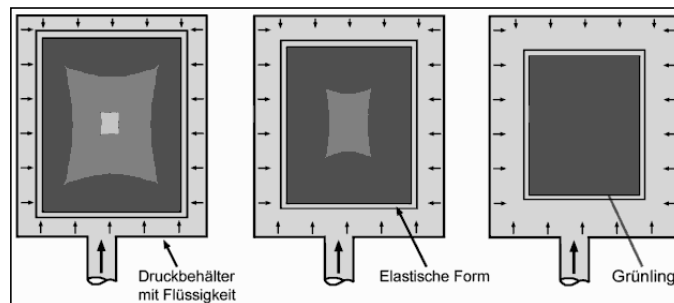
Beim zweiseitigen Trockenpressen führt eine beidseitige Stempelbewegung relativ zur Matrize zur Verdichtung. Hier entsteht eine weitgehend mittige Pressneutrale. Bezüglich des Druckdurchgangs ist dieses Verfahren die vorteilhaftere Variante. [63]



### 5.2.3 Isostatisches Pressen

Das Grundprinzip des isostatischen Pressens liegt in dem allseitig, gleichförmig wirkenden Druck auf das zu formende Pulver. Dieses Prinzip geht auf eine von B. Pascal definierte Gesetzmäßigkeit zurück, die besagt, dass sich ein auf eine ruhende Flüssigkeit oder ein ruhendes Gas einwirkender Druck in diesem Medien nach allen Richtungen gleichmäßig ausbreitet (siehe Abbildung 22) [64].

Beim kaltisostatischen Pressen (CIP) unterscheidet man das sogenannte Naß- und Trockenmatrizenverfahren.



**Abbildung 22: Isostatisches Pressen mit Bereichen unterschiedlicher Verdichtung (Graustufen) [62].**

Beim Naßmatrizenverfahren wird das Pulver in eine elastische Form gefüllt und in die Hochdruckflüssigkeit getaucht. Der Druck wird also allseitig hydrostatisch durch die Flüssigkeit auf den Pressling übertragen. Beim Trockenmatrizenverfahren ist die elastische Form ein Teil der Anlage. Der Druck wird seitlich durch die Flüssigkeit und an der Ober- und Unterseite durch Stempel übertragen. Als Konsequenz ist dieses Verfahren automatisierbar, aber die Belastung ist „weniger hydrostatisch“ als beim Naßmatrizenverfahren, weswegen es auch als quasiisostatisch bezeichnet wird [65].

### 5.2.4 Schlickergußmethode

Die weltweit verbreitete Technik des Schlickerguß wurde schon gegen Ende des 19. Jahrhunderts eingeführt. Man kann das Schlickergießen mit dem Metallgießen unter durchaus vergleichen. Beim Metallgießen entzieht die kalte Form dem flüssigen Metall die Wärme, und durch Kristallisation entsteht eine immer stärker werdende

festen Schicht. Beim keramischen Schlickerguß wird eine stabile Suspension, der sog. Schlicker, in eine poröse, wassersaugende Form gegossen. Durch Entzug der Suspensionsflüssigkeit bildet sich an der Formenwand eine Teilchenschicht. Die treibende Kraft für den Flüssigkeitsentzug an der Formenwand ist die Oberflächenenergie der Kapillarwände im Formenmaterial [66].

### **5.3 Sinterung**

#### **5.3.1 Allgemein**

Der Sinterprozess ist in vielen Bereichen der Silikat-, Oxid- und Nichtoxidkeramikindustrie sowie der Pulvermetallurgie und der Keramik-Metallverbindungen ein für die Qualität des Produktes entscheidender Schritt.

Unter Sintern versteht man in der technischen Terminologie die Verfestigung und Verdichtung eines Grünkörpers bzw. Pulvers zu einem kompakten Werkstoff infolge einer Temperaturbehandlung. Charakteristisch für den Prozess ist, dass hierbei nicht alle Komponenten aufschmelzen, wodurch die äußere Form erhalten bleibt. Die Verdichtung darf lediglich zu einer möglichst gleichmäßigen und reproduzierbaren Schwindung führen. Im Laufe dieses Prozesses soll ein homogener und rissfreier Werkstoff mit möglichst feinkristallinem Gefüge und bestimmter (in vielen Fällen möglichst geringer) Porosität entstehen.

Die treibende Kraft für das Sintern ist das Bestreben eines Systems, den Zustand geringster freier Enthalpie einzunehmen. Pulver zeichnen sich besonders durch eine große Oberfläche und damit durch eine hohe Oberflächenenergie aus. Beim Sintern verringern sich die Oberflächen- und in späteren Stadien auch die Grenzflächenenergien durch Kornwachstum, wobei der Anteil an abgesättigten chemischen Bindungen erhöht wird und eine Verfestigung des Körpers eintritt. Insofern sind die Triebkräfte bereits im aufbereiteten Pulver „gespeichert“; die hohen Temperaturen werden lediglich zur Ermöglichung des Materialtransportes durch z.B.

## Theoretischer Teil

Diffusion benötigt. Man kann die treibenden Kräfte, zumindest teilweise, auch durch einen äußeren Druck (siehe Kapitel 5.3.5-5.3.6) oder innere Spannungen in den Körnern (z.B. durch Intensivmahlung) verstärken. Konzentrationsgradienten in der chemischen Zusammensetzung oder miteinander reagierende Ausgangsstoffe können über das erhöhte chemische Potential eine weitere, chemische Triebkraft für das Sintern bereitstellen (siehe Kapitel 5.3.4). Bei Anwesenheit einer Schmelze können die dabei auftretenden Kapillarkräfte ebenfalls durch Teilchenumorientierung bzw. Lösung und Wiederausscheidung zu einer Verdichtung führen, wobei auch chemische Reaktionen eine Rolle spielen können (siehe Abbildung 23).

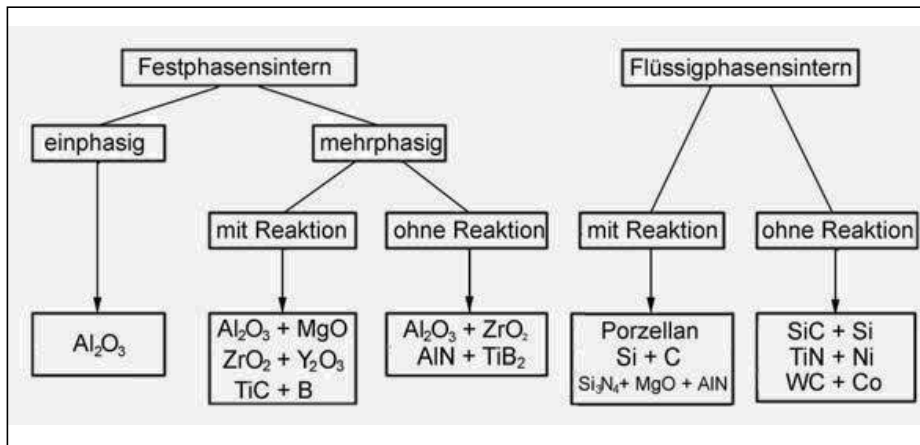


Abbildung 23: Einteilung der Sinterprozesse mit passenden Beispielen [67].

Beim Sintern unterscheidet man zwei Prozessabläufe: Sintern ohne Flüssigphase (Festphasensintern) und Sintern mit Flüssigphase (Flüssigphasensintern). Bei den jeweiligen Prozessen können zusätzlich chemische Reaktionen ablaufen, die den Sinterprozess und die Mikrostruktur stark beeinflussen. Beim Reaktionssintern entsteht aus einem homogenen Grünkörper, der aus zwei oder mehr Komponenten (Reaktanden) besteht, infolge einer vollständigen Reaktion beim Brand ein dichter, einphasiger Werkstoff.

Bei der wissenschaftlichen Betrachtung des Sinterprozesses sind in erster Linie folgende Phänomene von Interesse; die treibende Kraft des Prozesses sowie den Mechanismen des Massentransportes. Außerdem kann mit dem Wissen der Prozesskinetik das Gefüge beeinflusst werden.

## *Theoretischer Teil*

---

Zur Aufklärung des Sinterprozesses wurden zahlreiche theoretische Modelle entwickelt. Die Sintermodelle sind geometrisch anschauliche mathematische Darstellungen, die sich häufig nur auf einzelne Teilchen beziehen.

### 5.3.2 Festphasensinterung

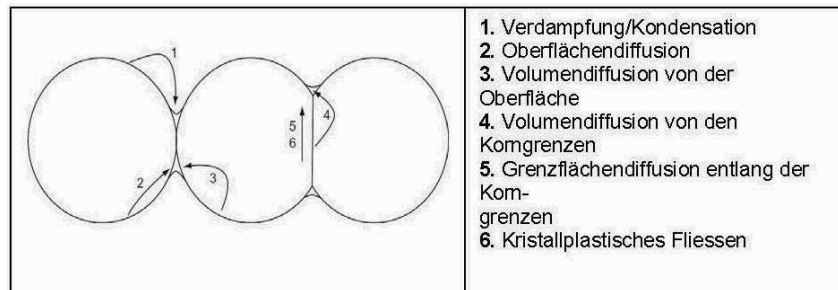
Beim Festphasensintern liegt die Sintertemperatur unter dem Schmelzpunkt aller am Prozess beteiligten Phasen. Die Sinterung kann nur aufgrund von Diffusionsprozessen, Verdampfungs- und Kondensationsmechanismen (vgl. Abbildung 24) und im Falle eines äußeren Druckes auch durch kristallplastisches Fließen erfolgen. Während des Prozesses nimmt die freie Energie des Systems durch Reduzierung der Ober- und Grenzflächenenergie ab. In realen Systemen sind im Gegensatz zu den idealen Modellen die spezifischen Ober- und Grenzflächenenergien von der kristallographischen Richtung abhängig.

Sintern ist ein kontinuierlicher Prozess, bei dem sich die Mikrostruktur drastisch verändert. Daher ist es sinnvoll, den Prozess in verschiedene Stadien einzuteilen. Jedes Sinterstadium wird mit einem idealen geometrischen Modell, welches der momentanen Mikrostruktur des Gefüges angepasst ist, beschrieben. Üblicherweise wird der Festphasenprozess in drei Stadien unterteilt: Anfangsstadium (5% Schwindung bezüglich der Gründichte), Hauptstadium (bis 95% TD) und Endstadium (95-100% TD).

#### Anfangsstadium

In diesem Sinterbereich besteht eine offene Porosität, und die Partikel können sich umordnen. An den Berührungsstellen bilden sich Materialbrücken aus, und die Poren runden sich ab.

Massentransportmechanismen können entweder mit oder ohne Schwindung ablaufen. Diese gilt es zu unterscheiden:



**Abbildung 24: Materialtransportmechanismen beim Sintern.**

Der Verdampfungs-Kondensationsmechanismus spielt im Allgemeinen eine untergeordnete Rolle. Bei der keramischen Sinterung dominieren zumeist Diffusionsmechanismen. Die Oberflächen-, Grenzflächen- und Volumendiffusion unterscheiden sich in erster Linie in ihrer Geschwindigkeit. Die Leerstellenkonzentration beeinflusst die Diffusion sehr stark. Sie ist an gekrümmten Oberflächen (Hälse mit kleinen Radien) höher als im Korninnern. Durch dieses Konzentrationsgefälle wird eine Leerstellendiffusion verursacht, die mit einer Materialwanderung in entgegengesetzter Richtung verknüpft ist.

### Hauptstadium

In diesem Bereich wachsen die Hälse, und die Partikelkörner nähern sich einander an. Die Geometrie des Materials ändert sich und benachbarte Hälse gehen ineinander über. Es liegt zu Beginn immer noch eine offene Porosität (ca. 20%) vor. Die Zahl der Poren nimmt aufgrund der Porenschrumpfung und Koaleszenz ab. Parallel zur Bildung von geschlossener Porosität findet ein Kristallwachstum statt

### Endstadium

Das Endstadium ist durch geringe restliche Triebkräfte für die Verdichtung gekennzeichnet, da die freien Oberflächen im Zuge der Porenverkleinerung zugunsten der Grenzflächenbildung deutlich verringert worden sind. Nun stellen die Korngrenzen das Energiepotential dar, das noch zum Kornwachstum und zur Poreneliminierung zur Verfügung steht. Als Materialtransportmechanismus dominiert nun, höhere Temperaturen vorausgesetzt, die Volumendiffusion.

Bei zahlreichen Gefügen kann zudem ein starkes diskontinuierliches Wachstum einzelner Körner (Riesenkornwachstum) beobachtet werden, das auch als sekundäre

Rekristallisation bezeichnet wird. Eine inhomogene Gründichte und Kornverteilung begünstigen dieses Verhalten als auch die Porenkoaleszenz.

#### 5.3.3 Flüssigphasensinterung

Im vorherigen Kapitel wurde das Sinterverhalten von festen Stoffen behandelt. Oft ist beim Sinterprozess aber auch eine flüssige Phase beteiligt. So kann man unterscheiden zwischen Sintern mit ungewollter und gezielt eingesetzter flüssiger Phase. Im ersten Falle bewirken Verunreinigungen, inhomogen verteilte Sinteradditive und Segregationen an Korngrenzen eine unbeabsichtigte lokale Überschreitung der Schmelztemperatur, was zu örtlich begrenzten Phasenneubildungen, Riesenkorn- und Porenwachstum führen kann [68].

Von besonderer Bedeutung ist hier allerdings der zweite Fall einer gezielt eingesetzten flüssigen Phase. Dabei spielen vor allem die Effekte zur Ausbildung einer verdichteten Keramik, die durch die definierte niedrigschmelzende Komponenten neben einer höherschmelzenden wirken, sowie auf die Phänomene bei der Infiltration von porösen Formkörpern mit Flüssigphasen eine entscheidende Rolle.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen Sintern mit permanenter Flüssigphase, wenn man im Gleichgewichtsfall im Zweiphasengebiet fest-flüssig arbeitet und Sintern mit temporärer Flüssigphase wenn die Schmelze aufgrund einer Ungleichgewichtsreaktion vorübergehend entsteht und nach einer gewissen Zeit oder bei Temperaturerhöhung auf dem Weg zum Gleichgewicht zu einem Feststoff weiterreagiert [68]. Letztendlich kann es auch zur Entstehung einer Schmelzphase in einem heterogenen Material infolge einer chemischen Reaktion kommen.

Bei der Betrachtung des Flüssigphasensinterns darf man nicht übersehen, dass die niedrigschmelzende Komponente vor dem Erreichen des Schmelzpunktes zunächst einen ganz normalen Festphasensinterprozess (vgl. Kapitel 5.3.2) durchläuft, wo gleichartige Pulverteilchen miteinander in Kontakt stehen. Die Schmelze entsteht beim weiteren Aufheizen immer an der Stelle, wo die Nachbarschaft unterschiedlicher Pulverteilchen gerade die Zusammensetzung der niedrigsten Schmelztemperatur ergibt, in der Regel also an den Kornkontakten der beteiligten

### *Theoretischer Teil*

---

Phasen. Von dort aus breitet sie sich je nach Benetzungsbedingungen nach allen Seiten rasch aus, wobei das Schmelzevolumen bei gegebener Löslichkeit für die feste Komponente schnell ansteigen kann.

Eine große Verdichtung wird durch folgende Faktoren beeinflusst:

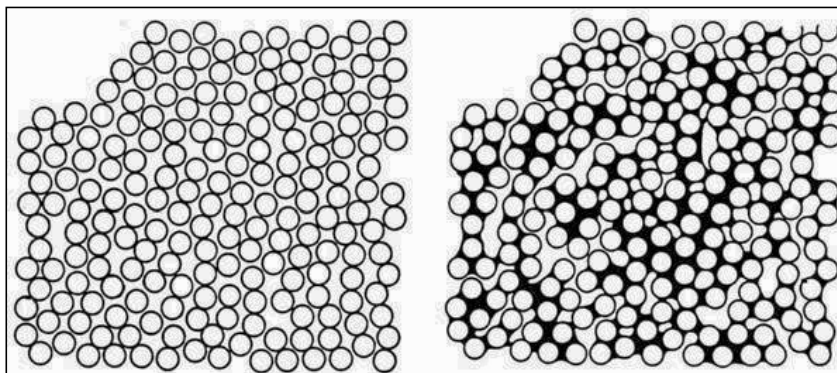
- Mengenanteil Flüssigphase
- Löslichkeit des Feststoffanteils in der Flüssigphase
- Benetzung des Feststoffes durch die Flüssigphase

Der Flüssigphasensinterprozess wird wiederum in drei Stadien eingeteilt.

#### Anfangsstadium

Im Anfangsstadium erfolgt die Teilchenumlagerung, die sofort einsetzt und die der einzige wirksame Vorgang ist, wenn keine Löslichkeit der festen Phase in der Flüssigkeit besteht.

Die Triebkraft für die Teilchenumlagerung ist wieder das Bestreben des Systems, die Summe aller Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien zu minimieren. Beim ersten Aufschmelzen bildet sich dann um alle Körner ein dünner Film und je nach Gehalt ein Hals um diejenigen Körner, die miteinander in Kontakt stehen (vgl. Abbildung 25). Durch die Kapillarkräfte werden die Teilchen stärker zusammengehalten, ohne dass dabei eine wesentliche Verdichtung eintritt. Erst bei höheren Flüssigkeitsgehalten ist denkbar, dass eine Umorientierung der Teilchen in Richtung auf eine dichteste Packung erfolgt. Von entscheidender Bedeutung ist der Anteil an flüssiger Phase der vorhanden sein muss, um eine Flüssigphasensinterung möglich zu machen. Abschätzungen und Messungen haben ergeben, dass dieser Mechanismus etwa 30 Vol.-% flüssige Phase benötigt [69].



**Abbildung 25: Teilchenumlagerung bei Anwesenheit einer flüssigen Phase [69].**

### Hauptstadium

Nach erfolgter Umorientierung liegt eine mehr oder minder dichte Teilchenpackung vor, deren Kapillaren mit Schmelze aufgefüllt sind. In Abhängigkeit vom Volumenanteil an flüssiger Phase gibt es geschlossene Poren innerhalb der Schmelze oder im Bereich ungefüllter Hohlräume. Bei weiterer Temperaturerhöhung beginnen nun diffusionsgesteuerte Prozesse zu wirken, die eine Formveränderung der Körner und chemische Vorgänge hervorrufen.

Sobald die Schwindungsgeschwindigkeit durch Teilchenumlagerung kleiner wird, treten Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse der Festphase ein, was mit einer weiteren Verdichtung verbunden ist. Grosse Körner wachsen auf Kosten der kleinen, da diese eine höhere Löslichkeit aufweisen. Dieser Prozess, der Ostwald-Reifung genannt wird, führt zu weniger, aber größeren Körnern d.h. die Anzahl der Körner verringert sich bei gleichzeitigem Korngrenzenwachstum. Zusätzlich werden Poren aufgrund einer diffusionsbedingten Formänderung der Körner eliminiert und die Körner nähern sich gegenseitig an.

### Endstadium

Am Ende des Flüssigphasensinterns finden Poreneliminierung und Kornwachstum statt, die besonderen Gesetzmäßigkeiten gehorchen. Eine wichtige Rolle spielen dabei die Benetzungsverhältnisse, die sich aufgrund einer Temperaturerhöhung sowie der damit verbundenen erhöhten gegenseitigen Löslichkeit von fester und flüssiger Komponente verändern können.

Bei den im Hauptstadium geschilderten Vorgängen kann es vorkommen, dass die festen Teilchen bei zu geringem Anteil an Schmelze bzw. bei mangelnder Benetzung in direkten Kontakt kommen und Korngrenzen ohne trennende Flüssigphase bilden. Dann findet in diesen Bereichen im weiteren Festphasensintern statt. Das Gefüge besteht dann aus starren Teilchenbrücken, die von Schmelze umgeben sind, was einem Skelett ähnelt, weswegen man auch vom Skelettsintern spricht. Es wird im Wesentlichen von der Korngrenzendiffusion bestimmt.

Öfter wird im Verlauf des Sinterns in Gegenwart von flüssiger Phase ein allgemeines Kornwachstum beobachtet. Man kann es am einfachsten mit der schon behandelten höheren Löslichkeit stärker gekrümmter Oberflächen erklären, wonach sich die kleineren Kristalle auflösen und die größeren wachsen.



### *Theoretischer Teil*

---

Der Poreneliminierung liegen dieselben Gesetzmäßigkeiten zugrunde wie beim Festphasensintern. So behindern eingeschlossene Gase in isolierten Poren deren Schwindung, falls sie in der Schmelze unlöslich sind.

#### 5.3.4 Sintern mit Additiven

Generell ergeben sich aus den zahlreichen, in diesem Kapitel zuvor geschilderten Einzelheiten folgende Möglichkeiten zur Verbesserung der Sinterfähigkeit keramischer Pulver durch Additive. Einmal sollten diejenigen Diffusionsmechanismen gefördert werden, die auch tatsächlich zur Schwindung beitragen, also Korngrenzen- und Volumendiffusion; ferner sollten solche Mechanismen unterdrückt werden, die die Triebkräfte nur für das Kornwachstum verbrauchen, also Verdampfung / Wiederkondensation und Oberflächendiffusion, es sei denn, Porosität ist ausdrücklich erwünscht.

Zur Erhöhung der Volumendiffusion wird mit allovalenten Ionen dotiert, die die Anzahl der Leerstellen erhöhen. Beispiele sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) oder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ );  $\text{ZrO}_2$  mit  $\text{MgO}$ , Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ), Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) usw.

mit  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  usw., wobei diese Additive im letzteren Fall auch stabilisierend auf die Hochtemperaturmodifikationen wirken [70].

Als Additive kommen auch gleichwertige Kationen mit abweichenden Ionenradien in Frage, die im Falle der Bildung eines Substitutionsmischkristalls nach der Vegard'schen Regel Gitterverzerrungen bewirken, ebenso wenn sie interstitiell eingebaut werden. Gitterspannungen erhöhen oder senken die Aktivierungsenergie für die Volumendiffusion. Beispiele sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgO}$  mit  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  oder  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  mit  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ . Im Falle des  $\text{MgO}$ , welches mit  $\text{ZnO}$  dotiert ist, geht das Zink in eine interstitielle Position und erzeugt eine  $\text{Mg}^{2+}$ -Leerstelle. Als Nebeneffekt einer gezielten Einstellung der Leerstellenkonzentration lässt sich die elektrische Leitfähigkeit in weiten Bereichen verändern [70].

Tetraethylorthosilikat (TEOS) ist ein gängiges Sinteradditiv für Oxidkeramiken. Das im TEOS vorhandene  $\text{SiO}_2$  reagiert stabilisierend auf die Flüssigphasensinterung und erhöht damit die Materialtransportprozesse (Diffusionsprozesse) im System [71].

### 5.3.5 Reaktionssintern

Unter Reaktionssintern wird die bewusste Überlagerung eines Sintervorgangs mit einer chemischen Reaktion verstanden.

Neben den geschilderten Triebkräften der Minimierung der Oberflächen- und Grenzflächenenergie sowie der Reduktion von elastischen Spannungen kommt nun noch die Minimierung der chemischen Energie hinzu. Für eine kontrollierte Reaktion ist allerdings die Kenntnis der Phasendiagramme unabdingbar; so kann man aus mehreren Komponenten ein einphasiges oder ein mehrphasiges Material synthetisieren und gleichzeitig unter Nutzung der Bildungswärme sintern. Es genügt bereits eine Mischkristallbildung aus den Randphasen des Systems oder die Entstehung einer intermediären Phase, um die Verdichtung zu unterstützen. Ein Beispiel für das Reaktionssintern unter Bildung einer neuen Phase ist Spinell aus  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$  [72, 73].

Auch das Reaktionssintern kann durch Aufbringen eines hohen Drucks während des Sinterprozesses beeinflusst werden. Beispielsweise wird Sinterkorund über die Methode des Reaktionsheißpressens bei 500 °C und einem Druck von mindestens 50 bar hergestellt. [74]

### 5.3.6 Drucksinterung

Eine einfache Sinterung führt in den wenigsten Fällen zu einem vollständig dichten Probenkörper. Es sind vor allem die Poren, die die Sintervorgänge vor Erreichen der theoretischen Dichte zum Stillstand kommen lassen. Einerseits steigt der Gasdruck in den Poren an und wirkt der treibenden Kraft entgegen, zum anderen ist bei geschlossenen Poren im Inneren von Kristallen der Materialtransport nur durch Volumendiffusion möglich, die viel langsamer als die Grenzflächendiffusion ist. Ferner haben immer mehr Körner ebene Grenzflächen miteinander ausgebildet, so dass die Grenzflächenspannung und damit die Triebkraft zur Korngrenzenwanderung verschwunden ist. Damit ergeben sich zwei Wege, um den Sintervorgang weiter bis zur theoretischen Dichte voranzutreiben: das Sintern im Vakuum zur Vermeidung des Gases in den Poren oder das Sintern unter hohem äußeren Druck, um eine

ständig wirkende externe Triebkraft aufrecht zu erhalten. Besonders der letztere Weg, das Heißpressen und heißisostatische Pressen, ist erfolgreich beschritten worden [75, 76]. Auch beim Drucksintern lassen sich die Vorgänge in drei verschiedene Mechanismen einteilen, die sich im Wesentlichen aber nicht von den drucklosen Mechanismen unterscheiden, außer dass mit einer ersten Verdichtungsstufe bzw. einer rein mechanischen Umlagerung der Teilchen durch beginnenden Druckaufbau gerechnet werden muss [77].

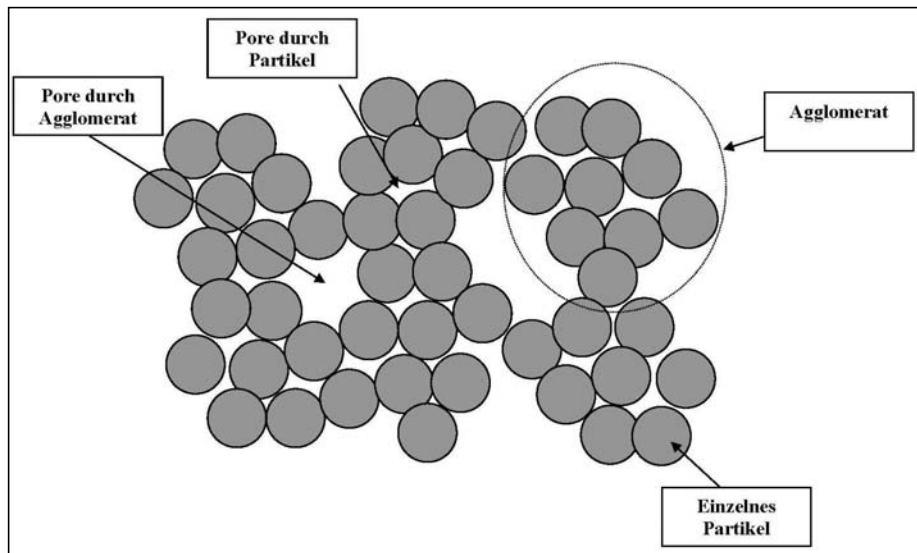
#### 5.3.7 Besonderheit der Sinterung nanokristalliner Gefüge

Die kürzeren Diffusionswege und die höhere Oberflächenenergie nanokristalliner Pulver führen zu einer größeren Sinteraktivität, was die Möglichkeit eröffnet, Materialien bei deutlich niedrigeren Temperaturen verdichten zu können. Dadurch sind völlig neue Materialkompositionen und Verbundwerkstoffe möglich. Die kurzen Diffusionswege sind auch mitverantwortlich für die superplastische Verformbarkeit nanokristalliner Keramiken bei mäßig hohen Temperaturen.

Sintermodelle gehen üblicherweise von einer reziproken Abhängigkeit zwischen der Verdichtungsrate  $dr/dt$  und dem Korndurchmesser  $d$  in der Form  $dr/dt = (1/d)^n$  aus [78, 79]. Der Exponent  $n$  hat je nach Diffusionsart (Gitterdiffusion oder Korngrenzendiffusion) den Wert 3 oder 4. Ändert sich also die Anfangskorngröße um den Faktor 2, so schlägt sich dies in einer um eine Zehnerpotenz beschleunigten Sinterkinetik nieder. Feine Pulver lassen sich also prinzipiell schneller und bei moderateren Bedingungen verdichten. Auf der anderen Seite ist eine hohe Verdichtungsrate auch mit einem starken Kornwachstum gekoppelt. Die besondere Herausforderung im Bereich nanokristalliner Feststoffe ist es, ein Gefüge mit 100 % der theoretischen Dichte herzustellen und gleichzeitig eine mittlere Korngröße von weniger als 100 nm zu erhalten.

Für Oxide wie  $ZrO_2$  wurde dies bereits in den 1990er Jahren durch druckunterstützte und Niedertemperatur-Sinterverfahren in Kombination mit homogenen Grünkörpern realisiert [79]. Hinderlich für ein feines Gefüge sind vor allem harte, den Formgebungsprozess überdauernde Agglomerate, die zu Poren führen, die wesentlich größer als die durchschnittliche Korngröße sein können. Um solche Porensysteme zu eliminieren, benötigt man extrem lange Haltezeiten und hohe

Sintertemperaturen; beide Bedingungen führen aber in Kombination zu Kornwachstum. Eine separate Kontrolle des Sinterns und des Kornwachstums kann dem gegenüber entweder durch längere Haltezeiten bei niedrigeren Temperaturen oder durch hohe Temperaturen und extrem kurze Haltezeiten (z. B. durch sogenanntes „*flash annealing*“) realisiert werden [80]. Da die zur Verdichtung notwendige Gitter- und Korngrenzendiffusion eine größere Aktivierungsenergie besitzen als die Oberflächendiffusion, sind kurze Sinterzeiten bei hohen Temperaturen gegenüber langem Sintern bei niedrigeren Temperaturen vorzuziehen.



**Abbildung 26: Grafische Darstellung zur Bildung großer Poren durch Agglomeration [78].**

YAG und LuAG besitzen, wie andere oxidische Materialien mit ionischen Bindungsanteilen, eine sehr geringe Selbstdiffusion, was das Sintern ohne Additive nahezu unmöglich macht [81]. Um bei ionischen Materialien Diffusionsvorgänge zu aktivieren bzw. einen Massentransport zu ermöglichen, lassen sich Sinteradditive einsetzen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass YAG-bzw. LuAG-Keramiken mit Hilfe von Sinteradditiven zu vollständig verdichteten, transparenten Keramiken verarbeitet werden können [82]. Klassische Additive zum Flüssigphasensintern von YAG bzw. LuAG sind Magnesiumoxid und Tetraethylorthosilikat (TEOS). Letzteres wird dem Pulver während der Homogenisierung in einem Gewichtsanteil von 0,5-2 %

hinzugegeben. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit alle Pulver mit Hilfe von Ethanol in Suspension überführt wurden, reagiert das TEOS mit dem vorhandenen Wasseranteil im Ethanol unter Hydrolyse zu  $\text{SiO}_2$ . Der Beginn der intensiven Umlagerung ist an die Bildung einer flüssigen Phase gebunden. Die Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$  im  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System reduziert die Sintertemperatur der Systeme [83]. Dieser Einfluss wirkt mikrostrukturellen Defekten wie Poren und Nebenphasen entgegen. Dabei spielt vor allem die Korrelation des Sinteradditivs mit der Korngrenzendiffusion während des Sinterprozesses die entscheidende Rolle.

Ein weiterer literarurbekannter Effekt, der durch eine Siliziumzugabe im  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -bzw.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System zu beobachten ist, ist die Substitution der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen durch  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen, demzufolge entstehen  $\text{Y}^{3+}$  /  $\text{Lu}^{3+}$ -Fehlstellen, das zu einer Erhöhung der Gitterdiffusionskoeffizienten und damit zu einem weiteren Verdichtungseffekt im YAG bzw. LuAG führt. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von  $\text{Al}^{3+}$  (0.026 nm) und  $\text{Si}^{4+}$  (0.039 nm) kommt es bei der Substitution im YAG bzw. LuAG zu einer leichten Verzerrung in der Gitterstruktur weshalb nur ein geringer Anteil ausgetauscht werden kann (maximal 16-Vol. %) [84].

## **6. Transparente Keramiken**

### **6.1. Allgemein**

Optisch transluzente oder transparente Keramiken sind schon lange bekannt. Seit den 1960er Jahren werden transluzente Brennerrohre (Transmissionsgrad ca. 93 %) für Natrium-Dampf-Hochdrucklampen (Betriebstemperatur 1400 °C) aus Aluminiumoxid-Keramik eingesetzt, die eine, im Vergleich zu Siliziumoxid, höhere Natrium-Resistenz besitzen [85].

In jüngster Zeit wurden im Bereich der Erforschung von polykristallinen transparenten Keramiken bedeutsame wissenschaftliche Fortschritte gemacht. Viele dieser Materialien konnten bereits soweit verbessert werden, dass sie vergleichbare optische Eigenschaften zu ihrem Pendant aus der Einkristallzüchtung zeigen.

Anwendung finden transparente Keramiken in vielen verschiedenen Bereichen, wie z.B: als Lasermaterial, transparente Munition, Starklichtquellen oder elektrooptische Geräte [86].

Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), Yttrium-Aluminium-Granat ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , YAG) und Luthetium-Aluminium-Granat ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , LuAG) sind Materialien die aufgrund ihrer Eigenschaften im Mittelpunkt der vorliegenden Forschungsarbeit stehen.

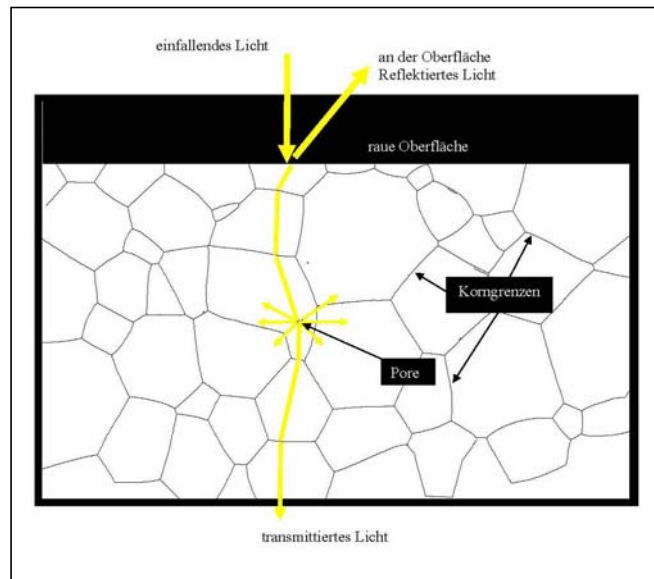
### **6.2 Transparenz**

Physikalisch spricht man von Transparenz (lat. *trans* „(hin)durch und *parere* „sich zeigen“), wenn eine Materie die Fähigkeit besitzt, elektromagnetische Strahlung hindurchzulassen (Transmission).

Lichtstrahlen können nicht nur diffus oder spiegelnd reflektiert, bzw. absorbiert, sondern von manchen Materialien auch durchgelassen werden. Dabei muss man zwei Arten von Materialien berücksichtigen. Zum einen durchsichtige (transparente) Materialien, zum anderen lichtdurchlässige (transluzente) Materialien. Durch erstere können Gegenstände trotz eventueller Brechung klar gesehen werden (z. B. durch Glas). Letztere lassen zwar Licht durch, machen ein Erkennen von Gegenständen aber unmöglich (z. B. Milchglas).

Wie im Allgemeinen bekannt ist, handelt es sich bei Glas um eine anorganische amorph erstarrte Schmelze, welche durch eine kontrollierte Abkühlung ohne Kristallisation vom flüssigen in den festen Zustand übergeht. Die besondere Eigenschaft von Glas bezüglich der Transparenz ist bedingt durch den Strukturzustand und die Zusammensetzung. Da Glas wegen des fehlenden Kristallgitters isotrop (griech. *isos* „gleich“ und *tropos* „Richtung“) ist, lässt es Licht hindurchtreten, weil im Inneren keine Grenzflächen vorhanden sind, die das Licht reflektieren bzw. brechen können.

Viele Stoffe, so etwa die meisten Oxide und organischen Polymerverbindungen, sind für weite Bereiche des elektromagnetischen Spektrums, darunter das sichtbare Licht, an sich transparent. Dass Keramiken und viele Kunststoffe dennoch opak weiß oder höchstens durchscheinend sind, liegt daran, dass sie optisch anisotrop sind und / oder unterschiedliche Brechungszahlen haben und damit Lichtstreuung verursachen.



**Abbildung 27: Allgemeiner Mechanismus der Lichttransmission an transparenten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [87].**

Wie aus Abbildung 27 ersichtlich wird, findet die Lichtstreuung an den Korngrenzen, vorhandenen Poren und auch an einer gegebenen rauen Oberfläche statt. Lichtstreuung bestimmt somit die Qualität der Transparenz eines Materials d.h. das transmittierte Licht beim Lichtdurchgang durch das Gefüge von gesinterter, polykristalliner Keramik, wird durch folgende Prozesse weiter gemindert:

1. diffuse Streuung an Poren (abhängig von Größe und Anzahl der Poren), und
2. speziell in nicht-kubischen Keramiken wie Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) zusätzliche Lichtstreuung durch Doppelbrechung bei jedem Übergang des Lichtstrahles von einem in den nächsten Kristallit des Gefüges.

Die Streuverluste müssen daher in allen Sinterkeramiken durch möglichst geringe Rest-Porosität und durch Porengrößen, die möglichst kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes, gering gehalten werden. Da in kubischen Sinterkeramiken nur dieser erstgenannte Streumechanismus auftritt, unterliegt deren Transparenz somit keinem unmittelbaren Korngrößeneinfluss. Dagegen muss speziell in Werkstoffen nicht-kubischer Kristallstruktur der zweite Streubeitrag entweder durch extremes Kornwachstum (d.h. Annäherung an den einkristallinen Zustand) oder durch extrem kleine Gefügekorngrößen reduziert werden [88].

### 6.2.1 Lichtstreuung

Neben den Eigenschaften wie Lichtbrechung, der Reflektion an glatten Oberflächen und der Beugung von kohärentem Licht gibt es den wichtigen Effekt der Lichtstreuung. Dieser hängt wie die anderen Effekte entscheidend von der Größe der mit der Strahlung wechselwirkenden Teilchen ab.

Liegt die Größe der Teilchen im Bereich der Wellenlänge des Lichtes (380-780 nm) oder kurz darüber, so kommt es nur zu einer kleinen Ablenkung der einfallenden elektromagnetischen Strahlung an den einzelnen Teilchen. Resultierend ergibt sich eine gerichtete Streuung, bei der die meiste Strahlung „nach vorn“ gestreut wird. Die so genannte Mie-Streuung (1908 von Gustav Mie theoretisch formuliert) ist nur gering von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängig und macht sich bei Effekten wie z. B. der Trübung eines Lichtstrahls beim Durchstrahlen einer Wasserlösung mit Verunreinigung bemerkbar.

Ist die Teilchengröße der Streuzentren deutlich kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes (Molekülgröße im Bereich einiger Zehntel nm), ändert sich die Streucharakteristik drastisch. Einzelne Moleküle werden von der eingehenden Strahlung zum Schwingen angeregt und geben diese Energie ihrerseits wieder als elektromagnetische Strahlung ab. Im Gegensatz zur Mie-Streuung ist die Streuung an Molekülen isotrop, d.h. ungerichtet und ihre Intensität ist sehr stark abhängig von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts. Diesem Effekt verdanken wir das Himmelblau. Hierbei wird das kurzwellige blaue Licht viel stärker an den Luftmolekülen gestreut als die langwelligeren, roten Anteile. Diese sogenannte Rayleigh-Streuung wurde nach ihrem Entdecker Lord Rayleigh (1842-1919) benannt [89]. Je kleiner die Streuteilchen werden, desto wichtiger wird ihre Geometrie, und es treten Quantisierungseffekte und somit Resonanzphänomene bei der Reflektion, Transmission und Streuung der optischen Strahlung auf. So nutzte man bereits im Mittelalter diese Eigenschaft von metallischen Nanoteilchen zur Färbung von Glas. Gold als Nanoteilchen mit einem Durchmesser von etwa 6 nm sieht rot aus, nicht mehr golden.

Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass das Verhalten von sichtbarem Licht im Nanokosmos unter anderem abhängig von der Größe der Nanoteilchen ist. Es wird an Atomen und Molekülen (deutlich kleiner als 10nm) und an Nanoteilchen, die größer als 80 nm sind gestreut, da diese de facto unsichtbar für das sichtbare Licht



### *Theoretischer Teil*

---

sind. An Nanoteilchen, deren Größe dazwischen liegt, wird das sichtbare Licht nicht gestreut.

## **Experimenteller Teil**

### **7. Experimentelle Methoden**

#### **7.1 Pulversynthese**

Hauptziel der Pulversynthese ist es das entsprechende Zielpulver (YAG, LuAG) einphasig mit einer Korngrößenverteilung im submikro- bzw. Nanobereich herzustellen. Als Herstellungsmöglichkeiten wurden vier verschiedene Syntheserouten ausgewählt. Die Pechini-Methode (vgl. Kapitel 5.1.2), die Sol-Gel-Methode (vgl. Kapitel 5.1.3), die Co-Prezipitationsmethode (vgl. Kapitel 5.1.4) und die Festkörperreaktion (vgl. Kapitel 5.1.5).

Die Einphasigkeit der Pulver wird als Voraussetzung der transparenten Eigenschaft angenommen (vgl. Kapitel 5 und 6). Die Einphasigkeit der Pulver wurden mittels einer Röntgenstrukturanalyse überprüft.

##### **7.1.1 Pechini-Synthese von Yttrium-Aluminium-Granat**

9,67 g (25,2 mmol) Yttriumnitrat ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ) und 15,78 g (42 mmol) Aluminiumnitrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) werden in destilliertem Wasser für ca. 30 Minuten unter Rühren gelöst. Danach wurden 26 g (135 mmol) Zitronensäure, nach Standard-Pechini-Methode, (CA) als Komplexbildner hinzugegeben. Bei Zugabe von EDTA anstelle von CA als Komplexbildner färbt sich die Lösung trüb, durch Zugabe von 50-200 ml Ammoniakwasser (20 % ig) und der damit verbundenen pH-Wert Einstellung (pH = 5-6) wird die Lösung wieder klar. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für 30 Minuten bei 80 °C gerührt bzw. homogenisiert.

Im nächsten Schritt erfolgt die Zugabe von 37 ml (534 mmol) Ethylenglykol, das als Polykondensationsmittel agiert. Die Reaktionstemperatur wird unter Rühren auf 250°C erhöht. Bedingt durch die hohe Reaktionstemperatur wird das Reaktionsgemisch evaporiert. Unter Austritt von  $\text{NO}_x$ -Gas folgt eine Verfärbung des

### *Experimenteller Teil*

---

Reaktionsgemisches von farblos in ein braun-gelbes Sol. Danach folgt die Vorkalzinierung bei 600 °C für 2 Stunden, der die Kalzinierung bei 1000 °C für weitere 2 Stunden unter Luftatmosphäre folgt. Man erhält ein schneeweißes Pulver als Produkt.

Analog zu dieser Beschreibung erfolgte die Synthese von Luthetium-Aluminium-Granat-Pulvern.

#### 7.1.2 Sol-Gel-Synthese von Yttrium-Aluminium-Granat

Synthese nach Glykolat-Route:

0,847 g (3,75 mmol) Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) werden in 10 ml 0,2 M Essigsäure unter Rühren bei einer Temperatur von 55°C für 10 Stunden gelöst. Es erfolgt Zugabe von 4,688 g (12,5 mmol) Aluminiumnitrat, das zuvor in destilliertem Wasser gelöst wurde. Die Reaktionslösung wird für weitere 2 Stunden bei 55°C weiter gerührt. Danach erfolgt unter Rühren die Zugabe von 1,55 g (25mmol) Ethylenglykol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ). Im nächsten Schritt wird die Reaktionstemperatur schrittweise auf 70°C erhöht. Nach einer Rührdauer von 2 Stunden erfolgt eine langsame Evaporierung bei 80-90°C. Der daraus resultierende Rückstand wird bei einer Temperatur von 200°C getrocknet und mit einer Temperatur von 1000°C für 2 Stunden unter Luftatmosphäre kalziniert. Man erhält ein weißes Pulver als Produkt.

Synthese nach Alkoxid-Route:

10,36 g (42 mmol) Aluminium-hexa-*tert*-butoxid ( $\text{Al}_2(\text{OBu})_6$ ) wurden in 20 ml Isopropanol unter Rühren gelöst. Parallel dazu werden 15,56 g (50 mmol) Yttrium(II)butoxid ( $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ) in 20 ml Isopropanol unter Rühren gelöst. Beide Metallalkoholatlösungen werden unter Raumtemperatur zusammengegeben und für 3 Stunden gerührt. Es erfolgt Trocknung der Lösung bei Raumtemperatur unter Vakuum. Die aus der Trocknung resultierende transparente Vorstufe wird bei 1000°C für zwei Stunden unter Luftatmosphäre zu einem weißen Pulver kalziniert.

## *Experimenteller Teil*

---

### 7.1.3 Co-Prezipitations-Synthese von Yttrium-Aluminium-Granat

Die Herstellung der Kationenstammlösung erfolgte über Lösung von 56,27 g (150 mmol) Aluminiumnitrat und 19,15 g (90 mmol) Yttriumnitrat in destilliertem Wasser. Das Fällungsreagenz wird je nach Konzentration ebenfalls in destilliertem Wasser gelöst. Beispielsweise werden bei der Herstellung von 1,5 molarer Ammoniumhydrogencarbonatlösung als Fällungsreagenz 29,64 g Ammoniumhydrogencarbonat ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) in 250 ml destilliertem Wasser unter Rühren gelöst. Die basische Lösung wird in einen Tropftrichter überführt und mit einer Tropfgeschwindigkeit von 3 Tropfen pro Sekunde zur Stammlösung hinzugetropft, die sich in einem Becherglas befindet, dass sich wiederum in einem Ultraschallbad befindet d.h. die Hinzugabe des Fällungsreagenz erfolgt unter Ultraschall und dient als Prävention vor Agglomeration des Prezipitats. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe eines pH-Meters ständig kontrolliert. Bei einem pH-Wert von 5-6 ist das Prezipitat soweit ausgefallen, dass die Fällung als abgeschlossen gilt. Das weiße Prezipitat wird unter Vakuum mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Es erfolgt Kalzinierung des Pulvers bei 1000 °C für zwei Stunden unter Luftatmosphäre zu einphasigem, schneeweißem Pulver. Analog dazu wurden LuAG-Pulver synthetisiert.

### 7.1.4 Festkörperreaktions-Synthese von Yttrium-Aluminium-Granat

28,17 g (125 mmol) Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) und 21,45 g (210 mmol) Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) werden in eine Ethanol suspension überführt und mindestens 72 Stunden unter Zugabe von 50 g Aluminiumoxid-Mahlkugeln ( $\varnothing$  5mm) gemahlen. Die Suspension wird danach gesiebt und bei 55 °C zum Pulver getrocknet. Das getrocknete Pulver wird nochmals mit Hilfe der Kugelpulvermühle feingemahlen. Die Kalzinierung der Pulver erfolgt erst nach der Überführung des Pulvers in Formkörper.

## **7.2 Pulveraufbereitung**

## *Experimenteller Teil*

---

### 7.2.1 Homogenisierung der Pulver

Auch die Korngrößenverteilung nimmt Einfluss auf den Grad der Transparenz. Vor der weiteren Bearbeitung bzw. vor dem Sintern kann die Aufbereitung des Pulvers durch Mahlen zu einer nennenswerten Änderung der Eigenschaften führen. Entscheidende Einflüsse auf die Mahlintensität üben Mahldauer, Mahltemperatur und das umgebende Medium aus. Der Erfolg der Mahlung kann über Korngrößenanalyse, Bestimmung der spezifischen Oberfläche oder auch röntgenographisch festgestellt werden. Während des Mahlvorgangs werden nicht nur die agglomerierten Teilchen zerkleinert, im optimalen Fall zu einzelnen Primärteilchen, sondern es kommt zusätzlich zur Veränderung der Oberflächenschichten d.h. der energetische Unterschied der zwischen einem Teilchen der Oberfläche und von Teilchen die im inneren gebunden sind, wird angeglichen, es erfolgt eine Amorphisierung bzw. wird das Pulver homogenisiert. Die synthetisierten Pulver der vorliegenden Arbeit wurden alle zur Homogenisierung einer Naßmahlung unterzogen d.h. die jeweiligen Pulver wurden in eine Ethanol suspension überführt, es erfolgte Zugabe von Aluminium-Mahlkugeln ( $\varnothing$  5mm). Homogenisierung und Partikelgrößenerniedrigung erfolgte über Rollenbankmahlung von bis zu 72 Stunden.

### 7.2.2 Probenherstellung

Nach Trocknung der Pulversuspensionen wurde das Pulver nochmals mittels einer Kugelfallmühle gemahlen. Das gemahlene Pulver wurde uniaxial mit einem Preßdruck von 200 MPa in Pellets mit einem Durchmesser von 20 mm gepresst. Die Gründichten der frisch gepressten Pellets lagen zwischen 35-40 % relativer Dichte. Kaltisostatisches Pressen erhöhte die relative Gründichte um durchschnittlich 5-8 %. Da die Pulver je nach Syntheseroute spezifische Unterschiede zeigten, wurde die oben beschriebene Probenherstellung individuell verändert (vgl. Kapitel 8.2).

## *Experimenteller Teil*

---

Alle hergestellten Grünproben wurden bei 1000 °C für zwei Stunden unter Luftatmosphäre kalziniert. Die Sinterung erfolgte in einem Temperaturbereich von 1700-1850°C im Vakuum.

### **7.3 Pulvercharakterisierung**

#### **7.3.1 Chemische Analysen**

Durch die chemische Analyse wurden die Zusammensetzungen der synthetisierten Verbindungen überprüft. Zusätzlich erfolgten Röntgenfluoreszenzanalysen (XRF) an der Oberfläche ausgewählter Proben. Die Untersuchungen wurden an der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

Bei der angewandten Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES) werden die zu untersuchenden Substanzen zunächst in Lösung gebracht. Die Flüssigkeit wird über einen Zerstäuber in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma (Inductively Coupled Plasma (ICP)) gesprüht. Durch Aufnahme von Energie aus diesem Plasma werden die Elektronen angeregt. Unter Abgabe einer charakteristischen Strahlung fallen diese wieder zurück in den Grundzustand. Das emittierte Licht wird in einem Spektrometer gemessen (Optical Emission Spectroscopy (OES)). Dort werden die Spektrallinien durch Vergleich mit Standardlösungen analysiert. Der Messfehler dieser Methode ist für Hauptbestandteile einer Probe kleiner als 3%.

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) werden die Oberflächenatome der zu untersuchenden Probe mit hochenergetischen Röntgen-Strahlen angeregt. Dies führt zum Herausschlagen von Elektronen der inneren Schalen der Oberflächenatome bzw. zum emittieren dieser Elektronen als Photoelektronen. Die so entstandene instabile Elektronen-Leerstelle in einer oder mehreren Elektronenschalen werden von Elektronen aus den äußeren Schalen unter Abgabe der Überschussenergie in Form von Sekundär-Röntgenphotonen ersetzt. Dieses Phänomen ist als "Röntgenfluoreszenz" bekannt. Die Energie der emittierten Fluoreszenz ist charakteristisch für das entsprechende Element:

### *Experimenteller Teil*

---

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad [\text{Gl. 3}]$$

Wobei  $h$  das = Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  für die Lichtgeschwindigkeit und  $\lambda$  für die Wellenlänge steht. Ebenso ist die Anzahl der emittierenden Photonen proportional zur Konzentration des Elements in der Probe. Somit kann eine quantitative Oberflächenanalyse mittels XRF durchgeführt werden.

#### 7.3.2 Differentielle Thermoanalyse (DTA)

Mit Hilfe der Differentiellen Thermoanalyse (DTA) können Zustandsänderungen einer bestimmten Verbindung untersucht werden. Sie beruht auf der Registrierung von exothermen bzw. endothermen Wärmetönungen. Diese können durch chemische Reaktionen der zu untersuchenden Substanz, Modifikationsänderungen, Kristallisation oder Aufschmelzen von Phasen verursacht werden. Die untersuchte Verbindung und eine thermisch inerte Vergleichsprobe (z. B. Aluminiumoxid) werden gleichzeitig aufgeheizt. Über jeder Probe ist ein Thermoelement angebracht. Ein Abweichen des linearen Temperaturverlaufes wird beobachtet, wenn bei der untersuchten Verbindungen Reaktionen auftreten, die Wärme abgeben (exotherm) oder verbrauchen (endotherm). Um diejenigen zu erkennen, die mit einer Gewichtsänderung ablaufen, ist die DTA-Apparatur an eine Thermowaage gekoppelt (Thermogravimetrische Analyse (TGA)).

#### 7.3.3 Dilatometrie (Sinterverhalten)

Die Methode der Dilatometrie dient in der Praxis dazu, einen Überblick über das Sinterverhalten eines Materials zu erhalten und den Sinterprozess zu optimieren.

In einem Dilatometerexperiment wird eine Probe mit konstanter Heizrate und definierter Haltezeit gesintert. Dabei werden die Temperatur und die Längenänderung der Probe als Funktion der Zeit aufgenommen. Mit dem Schubstangendilatometer DIL 402 C der Fa. Netzsch (Deutschland) wurde das

## *Experimenteller Teil*

---

Sinterverhalten der Proben in einem Temperaturbereich von 30-1650 °C an Luft gemessen. Hierzu wurde das zu untersuchende Material uniaxial mit einer Presskraft von 20 kN über 2 min zu einem Pellet mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Höhe von 5 mm verpresst.

### 7.3.4 Röntgenbeugung

Die Kristallstruktur der Haupt- bzw. Nebenphasen sowie deren Gitterparameter von kalzinierten Pulvern wurden durch die Röntgendiffraktometrie bestimmt. Bei dieser Methode treffen Röntgenstrahlen auf die zu untersuchende Probe. Dort werden sie gebeugt. Da die Gitterkonstante der kristallinen Substanz und die Wellenlänge der verwendeten Strahlung im kongruenten Bereich liegen, kommt es zur Interferenzerscheinung der gebeugten Wellen. Das Beugungsbild gibt Aufschluss über den Aufbau des Kristalls. Dieser Zusammenhang beschreibt das Braggsche Gesetz:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad [\text{Gl. 4}]$$

Mit  $n$  = ganze Zahl,  $\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  = Netzebenenabstand und  $\theta$  = Glanzwinkel. Da ein Kristall mehrere Netzebenenscharen enthält, treten bei der Diffraktometrie mehrere Reflexe auf. Üblicherweise werden diese in Abhängigkeit vom Beugungswinkel ( $2\theta$ ) dargestellt. Diese Diffraktogramme zeigen ein charakteristisches Muster aus Reflexlage und -intensität. Bei dem verwendeten  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktometer D 500 der Fa. Siemens AG (Deutschland) werden Reflexe im Bereich  $2\theta = 0-72^\circ$  mit einer Schrittgeschwindigkeit von 0,01 °/s aufgezeichnet. Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung wird das resultierende Diffraktogramm mit Reflexmustern aus einer Datenbank Inorganic Crystal Structures Database, (ICSD) oder der International Center for Diffraction Database (ICDD 2004, Powder Diffraction File) verglichen.



### 7.3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Oberfläche einer Probe bzw. eines Probenquerschliffs mit einem gebündelten Elektronenstrahl (Primärelektronenstrahl) zeilenweise abgerastert. Die dabei entstehenden Sekundärsignale (z. B. Sekundärelektronen, zurückgestreute Primärelektronen) liefern eine hochaufgelöste Abbildung bis in den Nanometerbereich. Die Tiefenschärfe und damit die mögliche Vergrößerung übertrifft die des Lichtmikroskops um das 500 - fache. Durch die Auswertung der charakteristischen Röntgenstrahlung mittels einer energiedispersiven Röntgenanalyse (Energy-dispersive X-ray-analysis) kann die Elementzusammensetzung und deren Verteilung auf der untersuchten Oberfläche mit einer hohen Ortsauflösung identifiziert werden.

Mit Hilfe dieser Methode wurden die Mikrostruktur und die chemische Zusammensetzung bewertet. Bei der Mikrostrukturanalyse stand die Verdichtung und somit das Sinterverhalten der Proben in Abhängigkeit der Sintertemperatur und der Haltezeit sowie die Untersuchung der Defekte im Vordergrund. Mittels der EDX-Analyse konnten die Elemente der einzelnen Proben quantifiziert und mit der Ausgangszusammensetzung verglichen werden. Vor allem bei vorhandener Mehrphasigkeit konnten Rückschlüsse auf die zusätzlich vorhandenen Phasen bzw. deren chemische Zusammensetzungen bzw. gezogen werden.

Desweiteren konnten mit Hilfe der Kathodolumineszenz (KL) mikrostrukturelle Untersuchungen durchgeführt werden. Kathodolumineszenz tritt beim Beschuss einer Festkörperoberfläche mit einem Elektronenstrahl auf und kann daher an einer Vielzahl von Elektronenstrahlgeräten beobachtet werden.

Gegenwärtig existieren eine Reihe verschiedener KL-Detektoren für den Einsatz im REM. Hierbei können die Proben bei hoher Vergrößerung analysiert werden, so dass beim Einsatz von REM-KL Geräten eine hohe Ortsauflösung erreicht wird. Die Kopplung eines KL-Detektors am REM ermöglicht außerdem die KL-Bilder mit Rückstreu- und Sekundärelektronen-Abbildungen zu vergleichen und Mikroanalysen durchzuführen [90].

Einerseits kann die KL abbildend eingesetzt werden, um verschiedene Phasen nachzuweisen und zu differenzieren bzw. Heterogenitäten in Materialien nachzuweisen. Spektrale KL Messungen lassen sich als effektive Methode zur ortsaufgelösten Analyse von Defekten in Festkörpern einsetzen. Spektrale KL ist

---

### *Experimenteller Teil*

---

deshalb eine hervorragende Methode um die Reinheit von Feststoffen zu prüfen oder um Spurenelemente in natürlichen und synthetischen Materialien nachzuweisen. Dadurch ist es möglich, Alterationen, Diffusion von Spurenelementen oder Phasenneubildungen nachzuweisen [91].

#### 7.3.6 Transmissionsmessungen

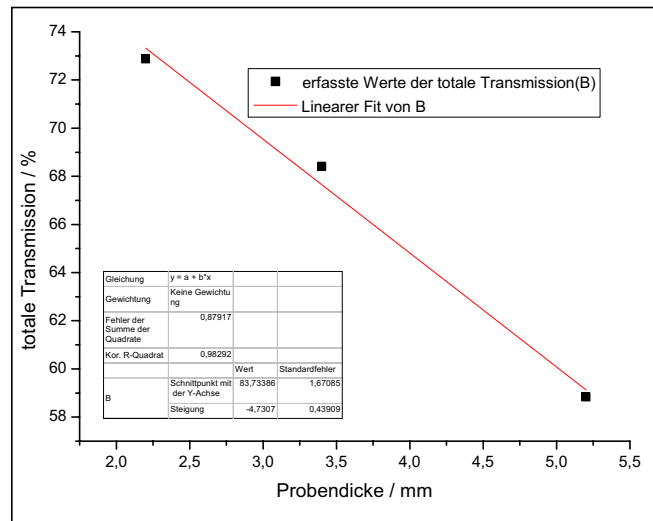
Im Rahmen dieser Arbeit wurde die UV/VIS-Spektrometrie ausschließlich zur quantitativen Transmissionsmessung eingesetzt, wobei mit einem Lambda 950 UV/VIS-Zweistrahl-Spektralphotometer (Fa. Perkin Elmer) gearbeitet wurde, das als Lichtquelle für den VIS-Bereich eine Wolframhalogenlampe und für den UV-Bereich eine Deuterium-Lampe nutzt. Für alle Messungen wurde der Monochromator auf eine Spaltbreite von 2 nm eingestellt. Der Detektor für den UV/VIS-Bereich (< 850 nm) war ein Sekundar-Elektronen-Vervielfacher, wobei für den NIR-Bereich (850-2500 nm) ein Bleisulfid-Halbleiterdetektor zum Einsatz kam. Transmissionsmessungen an transparenten Proben sind in einem Wellenlängenbereich von 190-3200 nm üblich.

Gemessen wurde die totale Transmission (total forward transmission). Totale Transmission ( $T_t$ ) setzt sich zusammen aus diffuser (transmittiertes Licht, das die Probe mit Streueignissen verlässt,  $T_d$ ) und kollimierter Transmission (transmittiertes Licht, das die Probe ohne Streueignisse verlässt,  $T_k$ ) zusammen.

$$T_t = T_d + T_k \quad [Gl. 5]$$

Transmissionsmessungen konnten mit einer Genauigkeit von  $\pm 3\%$  gemessen werden. Die Probendicke der jeweiligen eingesetzten Proben variierte zwischen 2-2,25 mm d.h. um die Transmissionswerte untereinander zu vergleichen, musste ein Korrekturfaktor nach Abbildung 28 berechnet werden.

## Experimenteller Teil



**Abbildung 28: Berechnung des Korrekturfaktors.** Hierzu wurde die totale Transmission verschiedener Proben die sich in der Probendicke unterscheiden gemessen. Es erfolgte einer linearer fit der daraus resultierenden Grafik. Hier berechnen anhand YAG-Proben verschiedener Dicken, die unter gleichen Sinterbedingungen gesintert wurden (1850°C / 8 h).

Aus Abbildung 28 ergibt sich der mathematische Zusammenhang:

$$T_k = T_t - 4,73 \cdot d \quad [Gl. 6]$$

Mit  $T_k$  als korrigierte Transmission und  $d$  als Probendicke, lässt sich die gemessene totale Transmission im Bezug zur Probendicke korrigieren und damit sind die aufgenommenen Werte nach Korrektur vergleichbar.

### 7.3.7 Dichtebestimmung

Die Dichte der hergestellten Proben wurde nach der Archimedischen Methode in Wasser mit einer Genauigkeit von  $\pm 1 \%$  bestimmt. Hierbei wird die Probe zuerst an Luft und dann in Wasser gewogen. Die Dichte  $\rho$  der Probe lässt sich aus dem Gewichtsunterschied zwischen ihrer Masse in Luft und im Wasser bestimmen. Unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Dichte des Wassers folgt:

---

### Experimenteller Teil

---

$$\rho(P) = \frac{m_L \cdot \rho(fl)}{m_L - m_W} \quad \rho_{rel} [\%] = \frac{\rho}{\rho_{th}} \cdot 100 \quad [Gl. 7 \text{ und Gl. 8}]$$

Dabei ist  $m_L$  die Masse der Probe in Luft,  $m_W$  die Masse der Probe in Wasser und  $\rho(fl)$  die Dichte des Wasser, die wiederum temperaturabhängig ist. Die relative Dichte  $\rho_{rel}$  ergibt sich aus dem Quotienten der Dichte und der theoretischen Dichte  $\rho_{th}$  (Angabe in Prozent der theoretischen Dichte). Auf diese Weise kann man die relative Dichte der Proben mit einer Genauigkeit von  $\pm 2 \%$  bestimmen [92].

#### 7.3.8 Korngrößenanalyse

Ein etabliertes Verfahren stellt die Korngrößenbestimmung mittels Laserbeugung dar. Sie wurde zur Analyse der hergestellten und gelieferten Pulver eingesetzt. Die Pulver werden in einer Flüssigkeit dispergiert, die von einem Laserstrahl bekannter Wellenlänge durchstrahlt wird. Aus der Messung von Beugungswinkel und Intensität kann die Partikelgröße nach der Fraunhofer-Theorie berechnet werden [93, 94].

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Analysen wurden mit einem Gerät der Firma Fritsch (Analysette 22) durchgeführt, welches mit einem Laser der Wellenlänge 632,8 nm ausgestattet ist. Die Dispersion der Pulver erfolgte in Ethanol mit Ultraschallunterstützung.

Zusätzlich wurden mit Hilfe rasterelektronenmikroskopischer Gefügaufnahmen mit dem Computerprogramm analySIS ausgewertet. Mit analySIS können Linienschnittanalysen nachdem Zeilenkoinzidenzverfahren und Punktanaysen durchgeführt werden, um die Korngrößenverteilung im Gefüge sowie die relative Dichte bzw. den Porenanteil zu bestimmen. Beim Linienschnittverfahren werden gleichmäßig verteilte, abstandsdefinierte Linien über das Bild gelegt, die an den Schnittstellen mit Korngrenzen unterteilt werden. Aus der so erhaltenen Sehnenlängenverteilung kann der mittlere Korndurchmesser ermittelt werden.

## **8. Ergebnisse und Diskussion**

### **8.1 Pulvercharakterisierung**

YAG- und LuAG-Pulver wurden über die vier verschiedenen Syntheserouten hergestellt und nach Einphasigkeit und Korngrößenverteilung untersucht. Folgende Abschnitte präsentieren die Ergebnisse der Pulvercharakteristika der jeweiligen Syntheserouten.

#### **8.1.1 Pulversynthese nach der Pechini-Methode**

YAG-Pulver, die mit Hilfe der Standard-Pechini-Methode synthetisiert wurden, zeigen eine Partikelgrößenverteilung, die zwischen  $d_{50} = 50\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$  liegt. Der vorerwähnte  $d_{50}$ -Wert der Teilchengröße bezeichnet eine Teilchengröße, bezüglich der 50 Gew.-% des betreffenden Stoffs mit einer demgegenüber größeren Teilchengröße und 50 Gew.-% mit einer demgegenüber kleineren Teilchengröße vorliegen. Mit Hilfe der vorhandenen Rollenbank oder Planetenmühle konnten die Pulver bis in den Bereich von  $d_{50} = 0.67\text{-}0.85\text{ }\mu\text{m}$  zerkleinert werden. Ab diesem Bereich zeigen sich die Grenzen der klassischen Nassvermahlung, denn ab hier führte zusätzlicher Energieeintrag kaum zu einer weiteren Änderung der Partikelgrößenverteilung. In einigen Fällen wurde sogar beobachtet, dass zusätzlicher Energieeintrag wieder zu einer größeren Partikelgrößenverteilung führt, also eine Art von Reagglomeration stattfindet.

Dieser Umstand hat damit zu tun, dass die spezifische Oberfläche der sich in Suspension befindenden Partikel unterhalb eines Partikeldurchmessers von ca.  $0.6\text{ }\mu\text{m}$  stark ansteigt. Mit der großen Oberfläche steigen auch die elektrischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln (z. B. Van-der-Waals-Wechselwirkungen) und dadurch wächst die Tendenz zur Reagglomeration.

Entscheidend für den Fortgang von weiteren Untersuchungen dieser Pulversynthesemethode sind die jeweiligen Faktoren der Reaktion, die Einfluss auf die Entwicklung

## *Ergebnisse und Diskussion*

der Partikelgröße nehmen. Wie bereits in Kapitel 5.1 im Detail besprochen, wurde bei der Standard-Pechini-Methode Zitronensäure (CA) als Komplexierungsmittel eingesetzt. Erste Untersuchungen zur Verbesserung der Korngrößenverteilung beziehen sich auf das Verhältnis zwischen Komplexierungsmittel (Zitronensäure, CA) und dem Polykondensationsmittel (Ethylenglykol, EG).

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse einer Untersuchungsreihe, die den Einfluss des Verhältnisses von Zitronensäure zu Ethylenglykol bezogen auf die daraus resultierende Partikelgröße zeigt.

**Tabelle 5: Vergleich der unterschiedlichen Pechini-Varianten am Beispiel  $Y_3Al_5O_{12}$ . Die Varianten unterscheiden sich im Verhältnis Zitronensäure zu Ethylenglykol. Sonstige Synthesekonditionen sind konstant gehalten**

Varianten	Partikelgröße nach der Synthese $d_{50}$ -Wert [ $\mu m$ ]	Partikelgröße nach dem Mahlen $d_{50}$ -Wert [ $\mu m$ ]
1. Variante Pechini Verhältnis CA: EG = 1:1	57.6	0.55
2. Variante Pechini Verhältnis CA: EG = 1:2	18.0	0.11
3. Variante Pechini Verhältnis CA: EG = 1:4	79.6	0.67

Auswertend lässt sich feststellen, dass das Verhältnis der 2. Variante, ein verbessertes Ergebnis liefert. Die Ausbildung der polymerisierten Oligomere im Verhältnis CA:EG = 1:2 führt zu einer homogenen Verteilung der Metallionen in diesem, welches beim Ausbrennen der Organik zu einer feineren Verteilung des daraus resultierenden Pulvers führt. Überschuss wie auch gleiches Verhältnis liefern Partikelgrößen mit einem  $d_{50}$ -Wert jenseits von 50  $\mu m$ . Die Verkleinerung der Partikelgröße mit Hilfe einer Planetenmühle (250 rpm für 2 h) zeigt bei 1. und 3. Variante der Pechini-Pulver, dass der  $d_{50}$ -Wert zwischen 0.5-0.8  $\mu m$  liegt, während die 2. Variante auch hier die Verkleinerung bis zu 0.11  $\mu m$  zulässt.

Neben der Korngrößenuntersuchung wurde auch die Einphasigkeit der YAG-Pulver mittels Röntgenbeugungsanalyse untersucht. Neben YAG wurden auch Neodym-substituierte Pulver via Pechini-Synthese hergestellt.

Mehrere Quellen berichteten bereits, dass eine Kalzinierungstemperatur von 1000°C bei einer Haltezeit von 2 h ausreicht, um einphasiges YAG - Pulver herzustellen [95, 96]. Abbildung 31 gibt eine Übersicht über eine Serie von YAG:Nd-Pechini-Pulvern, die bei 1000 °C für 2 h kalziniert wurde.

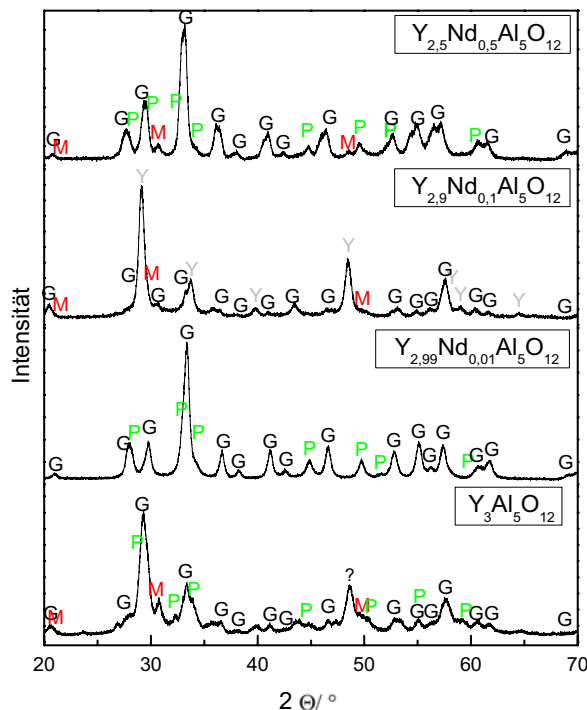


Abbildung 29: Röntgendiffraktogramme der YAG:Nd-Pechini-Pulver, nach dem Kalzinieren bei 1000 °C / 2 h. Legende: G =  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), P =  $YAlO_3$  (YAP), M =  $Y_4Al_2O_9$  (YAM), Y =  $Y_2O_3$ .

Die Röntgendiffraktogramme aus Abbildung 29 zeigen mehrphasige Systeme. Im Falle eines Substitutionsanteil von 33 % Neodym haben Literaturhinweise gezeigt, dass ab einem substituierten Anteil von 27.5 % kein einphasiges System zu erwarten ist, da weitere Zugabe an Neodym die Bildung des Perowskits ( $YAlO_3$ ) und Neodymoxid ( $Nd_2O_3$ ) fördert [97].

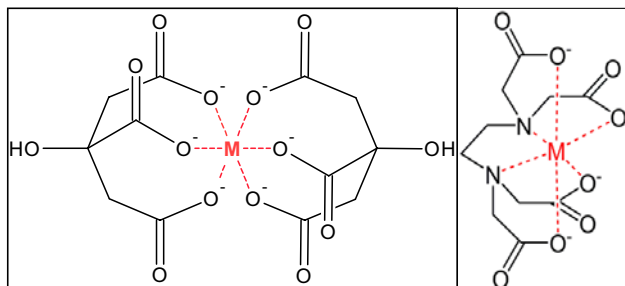
Beim Vergleich der Röntgendiffraktogramme wird deutlich, dass die Reflexmuster des Granats sich leicht verschieben. Die Begründung hierfür liegt an der Zugabe bzw. Substitution von Neodym, hierbei kommt es zu einer leichten Veränderung des Reflexmusters.

Im Wesentlichen wird ersichtlich, dass keines der YAG-Pulver nach der Standard-Pechini-Synthese einphasig ist und somit eine Weiterverarbeitung zur Keramik nicht sinnvoll ist.

Eine weitere Modifikation der Pechini-Methode befasste sich mit der Änderung des Komplexierungsmittels. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) erwies sich bei der Pechini-Synthese von  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  (BSCFO) bereits als geeignetes Komplexierungsmittel [98].

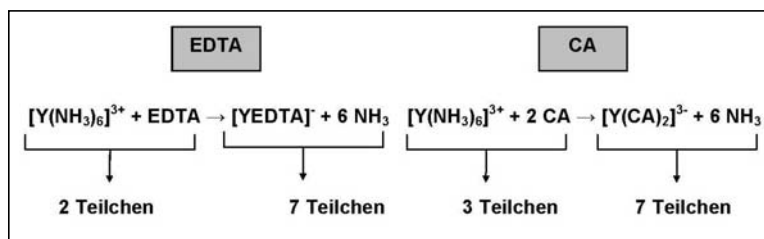
## Ergebnisse und Diskussion

Das EDTA-Anion kann neben den beiden freien Elektronenpaaren des Stickstoffatoms auch vier Carboxylgruppen für eine Komplexbildung zur Verfügung stellen. Damit kann es sich 6-fach an ein Kation binden, dagegen bildet Zitronensäure (CA) beim Komplexieren von Metallionen einen Metalldicitrat-Komplex der von zwei CA-Liganden jeweils 3-fach koordiniert wird (siehe Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Schematische Darstellung eines CA- (links) bzw. EDTA-Chelatkomplexes (rechts).

Vergleicht man beide Komplexierungsmittel anhand ihrer Eigenschaften miteinander, so wird deutlich, dass der Chelateffekt (der Chelateffekt beschreibt die Fähigkeit mehrzähliger Liganden stabilere Komplexe zu bilden als vergleichbare einzählige Liganden), sowie im bestreben nach Entropie nahezu identisch sind.

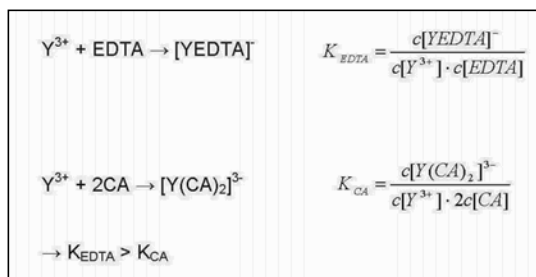


**Abbildung 31:** Darstellung des Entropiezuwachs anhand der Elementarreaktionen der Komplexbildner EDTA und CA. Am Beispiel der Zugabe von EDTA gehen mehr Teilchen in Lösung. Dies ist ein Entropiegewinn, weshalb die Bildung des Monoethylendiamin-tetraessigsäureyttrium(III) Komplexes begünstigt ist.

Da eine Ersetzung des EDTAs in diesem neuen Komplex z.B. durch die freigewordenen Ammoniakmoleküle eine Abnahme der Entropie bedeuten würde, ist die Rückreaktion nicht begünstigt, analog dazu CA als Komplexbildner. Wird die Metall-Komplexbildung über CA bzw. EDTA mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes betrachtet, so wird erkannt, dass durch das anlagern von zwei Liganden im Falle der CA eine schlechterer Komplexbildungskonstante gegeben ist und somit der Metall-EDTA Komplex sich schneller und stabiler bildet.



## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 32:** Herleitung der jeweiligen Massenwirkungsgesetze über die Elementargleichungen der beiden Komplexbildner CA und EDTA.  $K$  ist die Komplexstabilitätskonstante.

Zusätzlich wurde festgestellt, dass es bedingt durch diese schnellere Komplexierung, zu einer Homogenen Verteilung der Metallkationen und der schnelleren Erstarrung zum polymeren Harz kommt, was zu einer Erniedrigung der Kationendiffusion (im Nanometerbereich) führt und somit eine feinere bis hin zu einer nanoskaligen Synthese eines Pulvers führen kann, was beispielsweise durch *Dezanneau et.al* bereits nachgewiesen werden konnte [99, 100].

Im Mittelpunkt des Interesses stand vor allem die pH-kontrollierte EDTA-Pechini-Synthese. Hierbei wird als Hilfsmittel Ammoniak eingesetzt, dass als Hilfsligand aggiert und die Chelatisierung der Metallkationen durch EDTA beschleunigt [101].

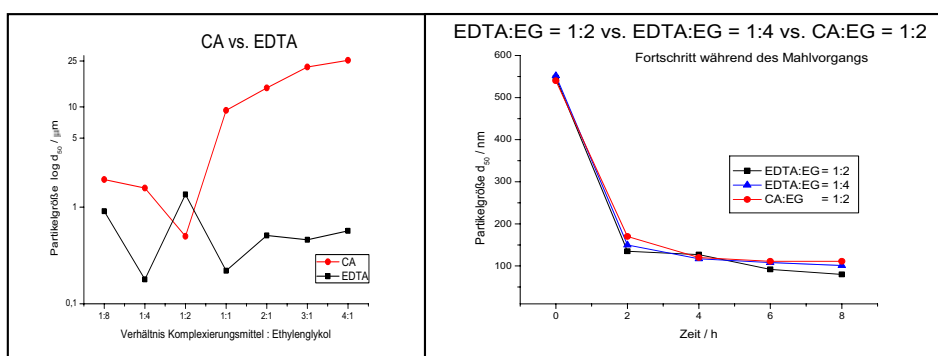
Die neue Versuchsreihe beinhaltete nicht nur EDTA als „neues“ Komplexierungsmittel, sondern variierte wie bereits bei der ersten modifizierten Standard-Pechini-Synthese, das Verhältnis zwischen Komplexierungsmittel und Polykondensationsmittel. Tabelle 6 gibt eine Übersicht der erfolgreich durchgeführten modifizierten Pechini-Synthesen.

**Tabelle 6:** Übersicht der modifizierten Pechini-Synthesen

Verhältnis Komplexierungsmittel zu Polykondensationsmittel	Partikelgröße nach der Synthese $d_{50}$ [nm]	Partikelgröße nach dem Mahlen $d_{50}$ [nm]	Verbindung
CA/EG 1:2	540	111	$Y_3Al_5O_{12}$
CA/EG 1:2	1200	340	$Y_{2.9}Nd_{0.1}Al_5O_{12}$
CA/EG 1:2	870	511	$Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$
CA/EG 1:4	1600	167	$Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$
CA/EG 1:4	1660	129	$Y_{2.9}Nd_{0.1}Al_5O_{12}$
EDTA/EG 1:1	546	96	$Y_3Al_5O_{12}$
EDTA/EG 1:2	554	80	$Y_3Al_5O_{12}$
EDTA/EG 1:4	663	101	$Y_3Al_5O_{12}$

## Ergebnisse und Diskussion

Im Gegensatz zur CA konnten mit EDTA als Komplexierungsmittel Pulver im Nanometerbereich hergestellt werden. Zwar liegt die Partikelgröße nach der Synthese bei allen drei EDTA Ansätzen im vergleichbaren Bereich wie das Pulver mit CA:EG = 1:2, allerdings lassen sich die Nanoprimärpartikelagglomerate leichter durch Anwendung von Mahlen deagglomerieren (siehe Abbildung 33)



**Abbildung 33:** Partikelgröße nach der Synthese bei verschiedenen Komplexierungsmittel zu Ethylenglykol Verhältnissen (links). Partikelgrößen der drei erfolgreichsten Pechini-Synthesen nach effektiver Mahlung durch Rollenbank (rechts).

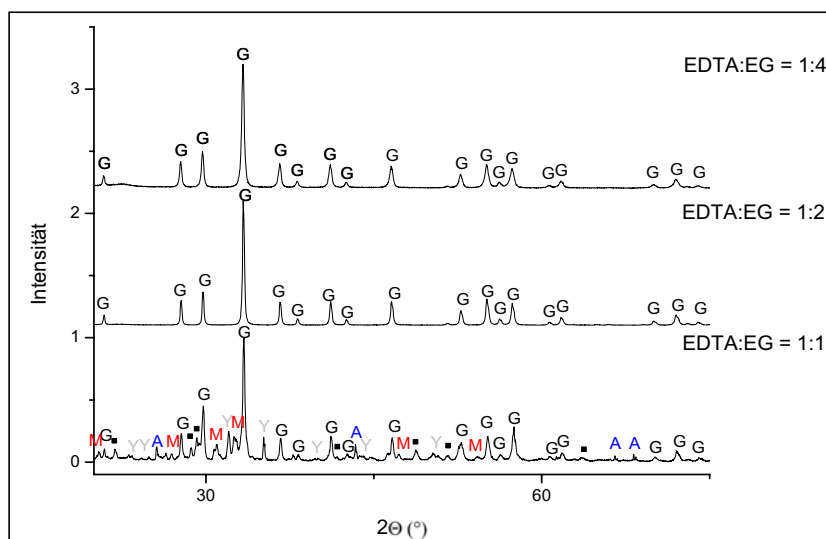
Im Allgemeinen kommt es durch Bildung löslicher Chelate zu einer Verringerung der Konzentration freier Metallionen in der Stammlösung. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 erwähnt, erfolgt nach der Chelatisierung der Metallionen am Komplexierungsmittel, durch Zugabe des Polykondensationsmittel, im gegebenen Fall Ethylenglykol, das sich im Grunde genommen als Stabilisator der Chelate erweist, der Aufbau eines Netzwerks aus organischen Monomeren, was letztendlich in eine homogene Verteilung der Metallionen resultiert. Wird CA durch EDTA ersetzt, entsteht ein Pulver, dessen Primärpartikel nach dem Mahlvorgang im Nanometerbereich liegen (vgl. Abbildung 33). Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass das Teilchenwachstum durch Komplexierung der Oberflächenatome mittels Liganden gestoppt werden kann.

Beim entfernen des Lösungsmittels durch Wärmezugabe entsteht ein Gel und letztendlich durch die Kalzinierung erfolgt das Entfernen jeglicher organischer Reste und damit die Herstellung der Primärpartikel. Je größer das Volumen der aus den Metallchelaten entstandenen Monomere, desto größer ist das daraus resultierende Oligomer. Je größer das Volumen des Oligomers, desto feiner ist die Verteilung der Primärpartikel nach dem Kalzinieren.

## Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der pH-kontrollierten EDTA-Pechini-Synthese können YAG-Pulver im Nanopulverbereich hergestellt werden. Das Kriterium der feinen Partikelgrößenverteilung ist also erfüllt. Nun gilt es, das zweite Kriterium, Einphasigkeit des Pulvers, zur weiteren Verarbeitung zur transparenten Keramik, zu erfüllen.

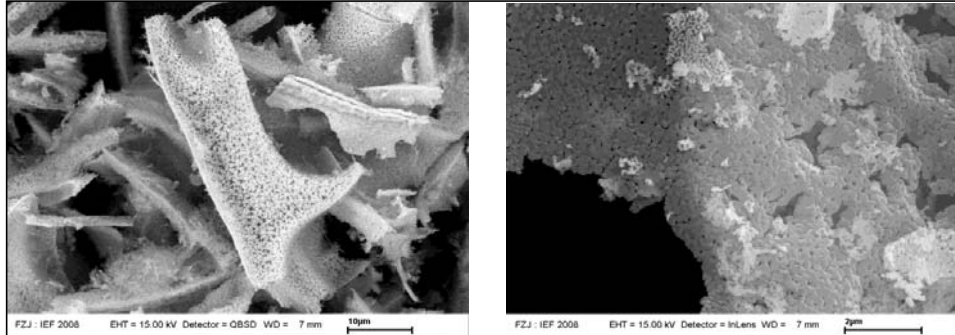
Abbildung 34 zeigt die Röntgendiffraktogramme der YAG-Pulver die via Pechini-Synthese hergestellt worden sind.



**Abbildung 34:** Röntgendiffraktogramme der pH-kontrollierten YAG - Pechini - Pulver mit verschiedenen EDTA:EG - Verhältnissen, nach dem Kalzinieren bei 1000 °C / 2h. G = Yttrium-Aluminium-Granat (YAG), M = monoklinische Modifikation (YAM), A = Aluminiumoxid, Y=Yttriumoxid und ■ = Y<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>N.

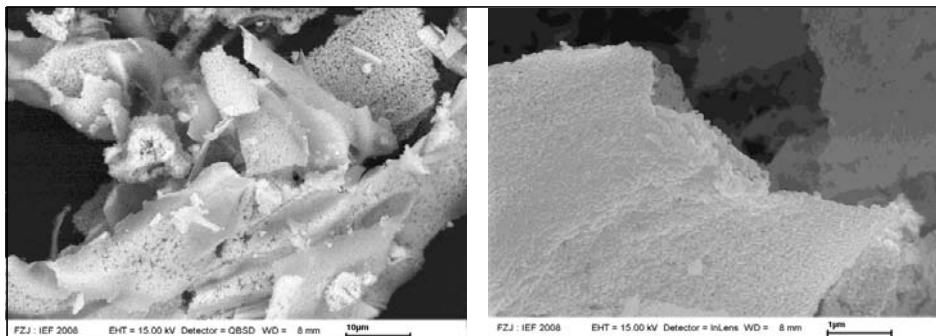
Bei der pH-kontrollierten EDTA-Pechini-Synthese können beim Mischungsverhältnis EDTA:EG = 1:2 und 1:4 einphasige YAG-Pulver hergestellt werden. Beim Verhältnis EDTA:EG = 1:1 konnte ein mehrphasiges System nachgewiesen werden. Hier konnten neben der Hauptphase des Granats auch die monokline Verbindung Y<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (YAM) und die beiden Oxide der eingesetzten Metalle d.h. Yttriumoxid und Aluminiumoxid nachgewiesen werden. Eine weitere Nebenphase bildete das Y<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>N, wobei es sich bei dieser Nebenphase, unter Annahme eines Austausches des Siliziumatoms durch ein Aluminiumatom und bei Vernachlässigung des Stickstoffatoms, die umgekehrte Stöchiometrie des Granats (Y<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) hypothetisch nachgewiesen werden kann.

Die neu angesetzte Versuchsreihe der pH-kontrollierenden Pechini-Methode zeigt nach der Synthese i.a. Partikelgrößen im Nanometerbereich, zusätzlich zeigt das Pulver Fließqualität, vergleichbar mit gängigen Nanopulvern.



**Abbildung 35: REM-Aufnahmen des EDTA:EG =1:2 YAG-Pulvers.**

Abbildung 35 zeigt lamellenförmige Agglomerate des YAG-Pulvers. Die Vergrößerung dieser Nadeln zeigt, dass es sich um Agglomerate kleinster Primärteilchen handelt. Einerseits ist dadurch die Synthese über die Pechini-Syntheseroute von Nanopulver bewiesen, andererseits erhält man große Agglomerate dieser Nanoprimärteilchen. Abbildung 36 zeigt ebenfalls große Agglomerate aus lamellenförmigen Körpern. Die Vergrößerungen dieser Lamellen zeigen genau wie in Abbildung 35 Nanopartikel, die dicht agglomeriert sind.



**Abbildung 36: REM-Aufnahmen des EDTA:EG =1:4 YAG-Pulvers**

### 8.1.2 Pulversynthese nach Co-Prezipitationsmethode

Die Änderung der allgemeinen Versuchsbedingungen der Co-Prezipitationsmethode zur Synthese von einphasigem Nano - bzw. Submikropulver, bezog sich auf mehrere Faktoren. Zum einen wurden verschiedene Basen als Präzipitanten eingesetzt. Hierbei handelte es sich um Ammoniakwasser (25 %), Methylamin, Triethylamin sowie Ammoniumhydrogencarbonat (AHC) und Ammoniumhydrogensulfat (AHS),

## *Ergebnisse und Diskussion*

zum anderen wurden die jeweiligen Mischungskonzentrationen zwischen Präzipitat und der Metalllösung variiert.

**Tabelle 7: Übersicht der eingesetzten Präzipitate**

Base	Summenformel	pH-Wert der Lösung
Ammoniumhydrogen-carbonat (AHC)	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	9.0-9.5
Ammoniak (25%ig)	$\text{NH}_3$	9.0-9.7
Methylamin	$\text{NH}_2\text{CH}_3$	12.0-14.0
Tritethylamin	$\text{NC}_6\text{H}_{15}$	9.5-10.0
Ammoniumhydrogen-sulfat (AHS)	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	9.0-10.0

Außerdem wurde untersucht, ob das eingesetzte Solvens die Pulverqualität beeinflussen kann. Als Solventien wurden Wasser und Ethanol eingesetzt. Wurde zu Beginn die Co-Präzipitationssynthese unter normalen Bedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt, änderten sich zur Vorbeugung eventuell entstehender Agglomerate die Versuchsbedingungen, indem während der kompletten Fällung, die präzipitierte Lösung Ultraschall ausgesetzt wurde.

Tabelle 8 fasst die Ergebnisse dieser Versuche zusammen.

**Tabelle 8: Übersicht der durchschnittlichen Partikelgrößen der durch Co-Präzipitation hergestellten Pulver nach dem kalzinieren (1000°C / 2h).**

Probe (Konzentration)	Base (Konzentration)	Solvens	Partikelgröße $d_{50}[\text{nm}]$	Ultraschall Partikelgröße $d_{50}[\text{nm}]$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (0.1M)	$\text{NH}_3$ (5M)	Wasser	987.3	-
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (0.1M)	AHC (2M)	Ethanol	643.4	-
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (0.1M)	AHS (2M)	Wasser	194.2	122,6
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (0.1 M)	AHC (2 M)	Wasser	134,5	102,3
$\text{Y}_{2.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_{12}$ (0.1M)	$\text{NH}_3$ (5M)	Wasser	474.4	-
$\text{Y}_{2.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_{12}$ (0.1M)	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ (2M)	Wasser	237.8	-
$\text{Y}_{2.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_{12}$ (0.1M)	$\text{CH}_3\text{NH}_2$ (2M)	Wasser	201.3	-
$\text{Y}_{2.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_{12}$ (0.1M)	AHC (2M)	Wasser	178.5	-
$\text{Y}_{2.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_{12}$ (0.1M)	AHC (2M)	Ethanol	354.2	-
$\text{Y}_{2.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_{12}$ (0.1M)	AHC (1M)	Wasser	222.6	-
$\text{Y}_{2.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_{12}$ (0.1M)	AHC (1M)	Ethanol	372.8	-
$\text{Y}_{2.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_{12}$ (0.01M)	AHC (1M)	Wasser	436.3	-
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (0.1M)	AHC (1M)	Wasser	210.3	162.6
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (0.1 M)	AHS (2 M)	Wasser	144.6	98.5

Aus Tabelle 8 wird ersichtlich, dass das beste Ergebnis mit einem 20-fachen Überschuß der Base bzw. im gegebenen Fall AHC im Solvens Ethanol ergibt. Weder

Nach der Kalzinierung (1000°C / 2 h) der Pulver wurden diese auf ihre Einphasigkeit hin geprüft.



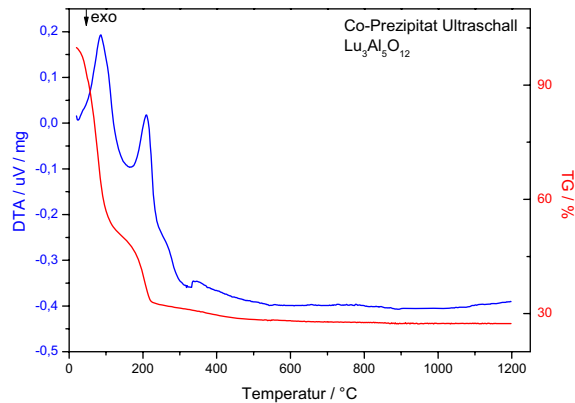
## *Ergebnisse und Diskussion*

---

Abbildung 37 links, zeigt die Röntgendiffraktogramme von  $\text{Y}_{2,99}\text{Nd}_{0,01}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (2-6). Ein einphasiges System kann nur bei der Co-Prezipitation mit dem Präzipitat AHC und dem Solvens Ethanol beobachtet werden. Alle anderen Pulverdiffraktogramme zeigen vorhandene Nebenphasen in Form des Perowskits (YAP), der monoklinen Phase (YAM) und Neodymoxid ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ). Die Herstellung des einphasigem YAG-Granats über Co-Prezipitation gelang mit den Basen AHC und NHS (siehe Abbildung 37 links Nummer 1) sowohl im Solvens Wasser als auch in Ethanol. Bei richtigen Synthesekonditionen ist es möglich YAG und YAG:Nd-Pulver über die Co-Prezipitationsmethode einphasig herzustellen. Wichtigste Synthesekondition hierbei ist der pH-Wert. Da nicht alle Metallionen beim einem festen pH-Wert ausfallen, sondern in einem pH-Wert Bereich 6-7, ist es von essentieller Bedeutung, den absoluten Fällungspunkt bzw. den Punkt bei dem möglichst alle Metallionen als Präzipitat ausfallen, nicht zu überschreiten, denn wie i.A. bekannt ist handelt es sich bei Aluminiumhydroxid (Fällungsreagenz der Al-Ionen) um ein Amphoter, das bei höheren pH-Werten (>7) wieder in Lösung geht [102].

Nach den Syntheseerfahrungen die mit YAG gemacht wurden, wurde für die Co-Prezipitationssynthese von LuAG nur AHC und das Solvens Wasser eingesetzt. Das präzipitierte Pulver wurde nach der Synthese bei verschiedenen Temperaturen jeweils für 2 h kalziniert. Abbildung 37 rechts zeigt die entsprechenden Pulverdiffraktogramme (7-11). Die Synthese von einphasigem LuAG via Co-Prezipitationsmethode konnte nach mehreren Anläufen erfolgreich durchgeführt werden. Die große Schwierigkeit, die sich Anfangs ergab, lag an der Fällung der Luthetiumionenlösung. Während Aluminium und Praseodym als Nitrate in Wasser aufgelöst werden konnten, mussten die Luthetiumionen über das Luthetiumoxid gelöst werden. Luthetiumoxid ist weder in Wasser noch in hoch konzentrierter Salpetersäure (65%ig) löslich. Erst durch Zugabe des starken Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid und unter Temperaturzufuhr konnte das Luthetiumoxid gelöst werden. Das Röntgendiffraktogramm 11 zeigt das hergestellte einphasige LuAG:Pr-Pulver.

Die DTA-TG-Analyse des per Co-Prezipitation hergestellten LuAG-Pulvers (siehe Abbildung 38) zeigt im Wesentlichen drei endotherme Peaks im Temperaturbereich 100-400°C, wobei der erste bei 100°C dem vorhandenen Restwasser zugeordnet werden kann.



**Abbildung 38: DTA/TG-Kurven des LuAG-Pulvers aus der Co-Prezipitation. Das Pulver wurde bei 200°C für 2 Stunden vorkalzinert.**

Die anderen beiden endothermen Peaks können dem ausbrennen von Resten z.B. in Form von  $\text{CO}_2$  zu geordnet werden, analog dazu lässt sich der Hauptteil des Massenverlusts in dem vorher besprochenen Temperaturbereich beobachten. Ab ca. 400°C wird keine Massenveränderung registriert d.h. ab diesem Temperaturpunkt findet die Kristallisation zum LuAG statt. Eine Kalzinierungstemperatur von 500-600°C müsste demnach als Kalzinierungstemperatur ausreichen. Praktisch zeigten sich allerdings selbst bei 800°C Kalzinierungstemperatur (vgl. Abbildung 37) keine LuAG-Phase dafür aber Stickstoffhaltige Reste.

### 8.1.3 Pulversynthese nach Sol-Gel-Methode

Wie bereits in Kapitel 5.1.3 angesprochen, wurden zwei verschiedene Sol-Gel-Syntheserouten, der Glykolat- und der Alkoxid-Syntheseroute zur Herstellung von feinem YAG-Pulver ausgewählt.

Bei der Sol-Gel-Glykolat-Syntheseroute werden die jeweiligen Metalle als Metalloxide eingesetzt. Es erfolgt Zugabe von Essigsäure in geringer Konzentration zur Stabilisierung bzw. zur Vorbeugung des Ausfalls an Metallhydroxiden (vgl. Kapitel 5.1.3). Als Komplexbildner dient Ethylenglykol.

Bei der Sol-Gel-Alkoxid-Syntheseroute werden dagegen die Metalle in Form von metallorganischen Verbindungen als Prekursor eingesetzt. Als Komplexbildner wird hier Isopropanol eingesetzt [103].



## *Ergebnisse und Diskussion*

Tabelle 9 gibt eine Übersicht über die erreichten Ergebnisse der beiden Sol-Gel-Syntheserouten.

**Tabelle 9: Allgemeine Übersicht der Sol-Gel Versuche.**

Zusammensetzung	Methode	Prekursor Aluminium	Prekursor Yttrium	Partikelgröße Sol $d_{50}$ -Wert [nm]
$Y_3Al_5O_{12}$ (I)	Glykolat	Aluminiumoxid	Yttriumoxid	840
$Y_3Al_5O_{12}$ (II)	Glykolat	Aluminiumoxid	Yttriumoxid	547
$Y_3Al_5O_{12}$ (I)	Alkoxid	Aluminiumbutoxid	Yttriumchlorid	650
$Y_3Al_5O_{12}$ (II)	Alkoxid	Aluminiumbutoxid	Yttriumchlorid	520
$Y_3Al_5O_{12}$ (III)	Alkoxid	Aluminiumbutoxid	Yttriumbutoxid	3.3

Die Glykolat- Methode führte zu keinem ausreichenden Ergebnis im Bezug auf die Partikelgröße. Auch die Modifikation der Glykolat-Methode (Tabelle 9 II) in Form von Reaktionstemperatur (bis zu 80°C für 30 Minuten) führten zu keinem ausreichenden Ergebnis. Die Verfeinerung der Alkoxid Methode zeigte einen  $d_{50}$ -Wert von 3.3 nm, allerdings ist dieser Wert nur auf die Partikelgröße des Sols bezogen.

Während beim ersten Alkoxid Ansatz (I) als Yttriumprekursor Yttriumchlorid bei Raumtemperatur eingesetzt wurde und der zweite Ansatz (II) sich von diesem nur durch eine Reaktionstemperatur von 90°C von diesem unterscheidet, wurde beim dritten Ansatz (III) als Yttriumprekursor das Yttriumbutoxid bei Raumtemperatur eingesetzt. Eine konventionelle Trocknung des Sols bei Raumtemperatur führte zu einem deutlichen Partikelgrößenwachstum vom Sol  $d_{50} = 3,3$  nm auf  $d_{50} = 10$   $\mu$ m.

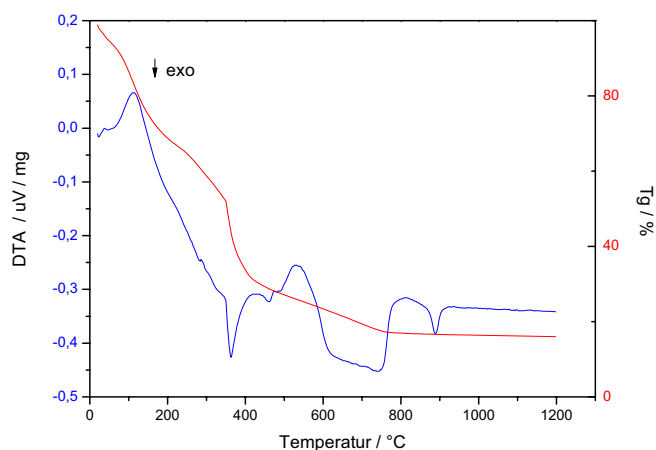
Abbildung 39 zeigt drei Methoden der Trocknung. Auf Abbildung 39 links sieht man eine Gummiform ( $\varnothing 4$  cm), diese wurde mit dem Sol gefüllt und bei Raumtemperatur unter Luftatmosphäre getrocknet. Mittig wurde das Sol in eine Metallschlüssel überführt, diese mit einem Uhrglas bedeckt. Unter diesen Konditionen wurde das Sol dann getrocknet.



**Abbildung 39: Trocknung des Sols bei Raumtemperatur (links), mittig konnte das Sol über Abdeckung mit Hilfe eines Uhrglases bei Raumtemperatur getrocknet werden; rechts die Trocknung des Sols unter Vakuum bei Raumtemperatur.**

## Ergebnisse und Diskussion

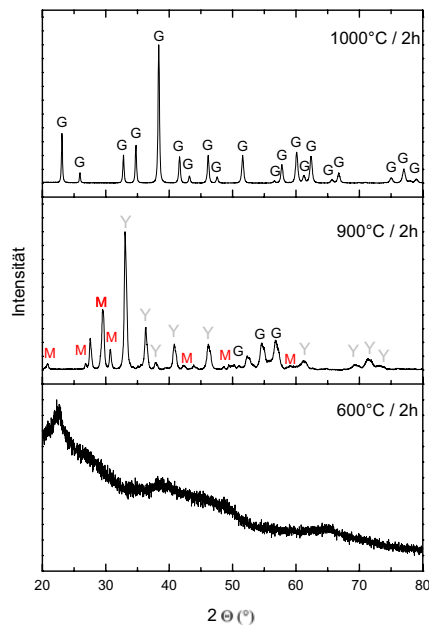
Zwar wird eine Trocknung des viskosen Gels unmittelbar nach der Synthese zu einem getrockneten Gel mittels der oben genannten Methode möglich, allerdings wird eine Braunfärbung des getrockneten Gels beobachtet, die durch Wechselwirkung des Gels mit Sauerstoff aus der Luftatmosphäre zurückzuführen ist. Erst bei einer Trocknung des Sols im Excikator unter Vakuumatmosphäre bei Raumtemperatur kann das Gel von einem viskosen Zustand in einen trockenen transparenten festen Zustand überführt werden (siehe Abbildung 39 rechts). Um die optimale Kalzinierungstemperatur des getrockneten Sols zu ermitteln, wurde eine thermische Analyse durchgeführt.



**Abbildung 40: Diagramm zur thermischen Analyse (Thermogravimetrie) des transparenten getrockneten YAG-Sol-Gels.**

Aus Abbildung 40 wird ersichtlich, dass der größte Teil der Organik in zwei Temperaturbereichen ausgebrannt wird. Der größte Massenverlust der TG-Kurve erstreckt sich im Temperaturbereich von 100-600 °C. In diesem Bereich zeigt die DTA-Kurve zwei endotherme Peaks. Der erste kann einem Ausbrennen von Wasser, Restalkoholen aber vor allem dem Ethylenglykol (Siedepunkt 197 °C, vgl. Abbildung 17-19) zugeordnet werden. Der zweite endothermische Peak liegt im Temperaturbereich 500 - 600 °C und ist für das YAG-System ein typischer Bereich für das Ausbrennen von organischen Resten in Form von CO<sub>2</sub> [73]. Auch der letzte endotherme Peak bei ca. 800 °C kann einem Entweichen von restlichen CO<sub>2</sub>, das erst bei höheren Temperaturen ausbrennt zugeordnet werden. Der exotherme Peak bei ca. 900 °C kann als Kristallisationspeak für YAG angesehen werden. Anhand der DTA/TG-Kurve sollte damit einphasiges YAG ab einer Kalzinierungstemperatur von 850-1000 °C zu erwarten sein.

## Ergebnisse und Diskussion



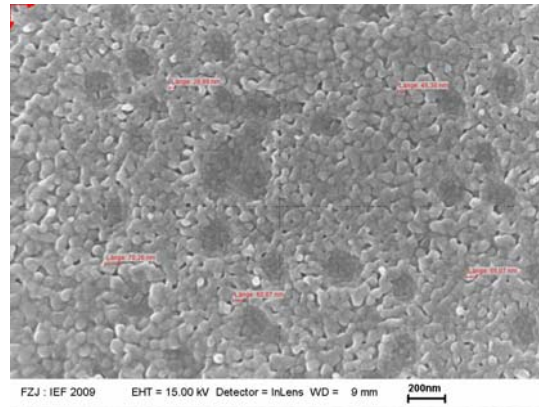
**Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme der kalziierten Sol-Gel-Pulver bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.**

Abbildung 41 zeigt die Röntgendiffraktogramme der bei 600 °C, 900 °C und bei 1000 °C für 2 h kalziierten YAG-Sol-Gel-Pulver. Anhand der Daten der thermischen Analyse, konnte die optimale Kalzinierungstemperatur auf den Temperaturbereich > 850 °C gedeutet werden. Bei 600 °C ist das Sol - Gel - Pulver noch im amorphen Zustand, was ebenfalls anhand der thermischen Analyse zu erwarten war. Das Röntgendiffraktogramm bei 900 °C zeigt, dass die YAG-Phase in geringer Konzentration bereits vorhanden ist, allerdings beinhaltet das Pulver die monokline Phase und vor allem Yttriumoxid als Hauptbestandteile. Erst bei der Kalzinierungstemperatur von 1000 °C für 2 Stunden konnte einphasiges YAG nachgewiesen werden.

Alle Sol-Gel-Pulver zeigten nach der Kalzinierung eine durchschnittliche Partikelgröße von 2-3  $\mu\text{m}$  d.h. es kommt zu einem Partikelgrößenwachstum und die Nanostruktur des getrockneten YAG-Gel-Sols konnte nicht zum Pulver überführt werden. Partikelgrößenwachstum während der Kalzinierung kann durch schnelle Aufheizraten und durch schnelle Abkühlraten entgegengewirkt werden [104]. Damit ergab sich die Möglichkeit, mit Hilfe eines Schnellheizofens die klassische Kalzinierung durch eine Kalzinierung mit sehr schnellen Aufheizraten (bis zu 2000 K / min) zu ersetzen. Einzig als Abkühlrate konnte nur die natürliche (im optimalen Fall

## *Ergebnisse und Diskussion*

bei -20 K / min) Abkühlrate, was gleichzusetzen ist mit dem Ausschalten des Ofens, als maximale Abkühlrate ausgewählt werden.



**Abbildung 42: REM-Bild der YAG-Sol-Gel-Probe gesintert bei 1200 °C bei einer Heizrate von 500 K / min. Der Farbkontrast kommt nur durch verschiedene Ebenen des Materials zustande.**

Deutlich wird, dass sich die Primärpartikel im Nanobereich befinden (vgl. Abbildung 42). Nach dem Linienschnittverfahren errechnet sich eine durchschnittliche Primärpartikelgröße von 37 nm, wobei die meisten Primärpartikel in einem Bereich von 30-80 nm liegen. Deutlich wird auch, dass die Korngrenzen noch nicht deutlich ausgeprägt sind, teilweise können Teilstufen von Sinterhälsen beobachtet werden, was für eine noch nicht abgeschlossene Sinterung charakteristisch ist. Die beobachtbaren Farbkontraste entstehen durch die Unebenheit der Probe, d.h. sie kommen nur durch verschiedene Ebenen des Materials zustande.

Abschließend lässt sich feststellen, dass über die Methode des schnellen Aufheizens das getrocknete YAG-Gel-Sol in eine amorphe Zwischenstufe mit geeigneter Nanostruktur zur Herstellungsrouten 1 (vgl. Abbildung 2) überführt werden konnte. Diese amorphe Zwischenstruktur könnte als Vorstufe zur Endsinterung bei hohen Temperaturen, der sogenannten „cross-over“- Herstellungsrouten dienen.

### **8.1.4 Festkörperreaktionen**

Als Edukte wurden zur Festkörperreaktion von YAG Yttriumoxid und Aluminiumoxid und zur Festkörperreaktion von LuAG dem entsprechend Luthetiumoxid und

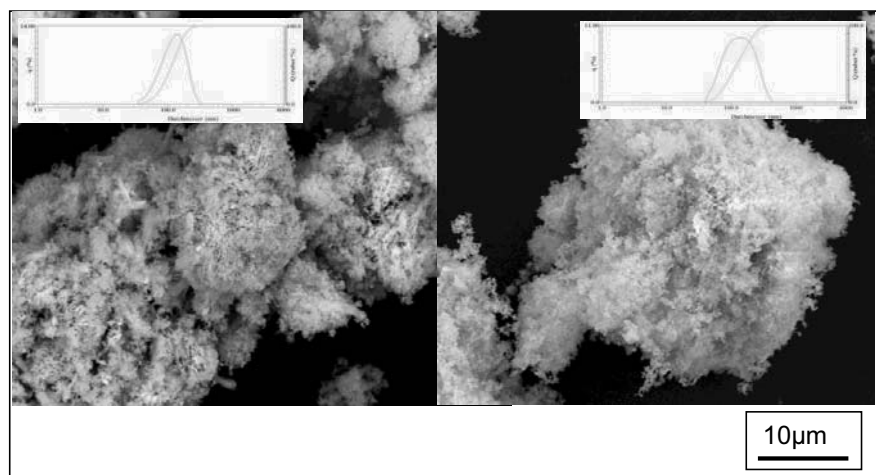
## *Ergebnisse und Diskussion*

Aluminiumoxid eingesetzt. Hierbei wurden jeweils Oxide verschiedener Qualität und Firmen eingesetzt. Die Pulver wurden nach der Partikelgröße qualitativ unterschieden, so dass kommerzielle Yttrium- und Aluminiumoxide der Firma Iolitec als Nanopulver und der Firma Tiamei / Projector (vgl. Tabelle 10) als Mikropulver zur Synthese von YAG bzw. Lutetiumoxid und Aluminiumoxid der Firma Projector als Mikropulver zur Synthese von LuAG eingesetzt wurden. Als Substitutionsedukte wurden Neodymoxid als Nanopulver und Praseodymoxid als Mikropulver eingesetzt (siehe Tabelle 10).

**Tabelle 10: Übersicht der eingesetzten Oxide und dem entsprechenden  $d_{50}$ -Wert ungemahlen.**

Lieferant	Aluminium-oxid	Yttrium-oxid	Lutetium-oxid	Neodym-oxid	Praseodym-oxid
<b>Iolitec</b>	0,12 $\mu\text{m}$	0,34 $\mu\text{m}$	-	0,36 $\mu\text{m}$	-
<b>Merck</b>	3,55 $\mu\text{m}$	2,75 $\mu\text{m}$	-	-	-
<b>Tiamei</b>	2,12 $\mu\text{m}$	-	-	-	-
<b>Projector (<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>)</b>	-	2,34 $\mu\text{m}$	-	-	-
<b>Projector (<math>\text{Lu}_2\text{O}_3</math>)</b>	-	-	1,73 $\mu\text{m}$	-	-

Die  $d_{50}$ -Werte der Oxidpulver der Firma Iolitec zeigen keinen für Nanopulver charakteristischen Wert ( $d_{50} < 80 \text{ nm}$ ).



**Abbildung 43: REM-Bilder der Iolitec-Nanopulver. Yttriumoxid (links) und Aluminiumoxid (rechts). Zusätzlich ist die jeweilige Korngrößenverteilung angegeben.**

## *Ergebnisse und Diskussion*

Allerdings zeigt Abbildung 43, dass es sich bei den Nanopulvern von Iolitec um agglomeriertes Pulver von Primärteilchen im Nanometerbereich handelt. Bei den in Tabelle 10 angezeigten Werten handelt es sich um die gemessenen Agglomerate.

Von besonderer Bedeutung bei der Herstellung von transparenten YAG- und LuAG-Keramiken durch Festkörperreaktion ist die Vorbehandlung des Oxidpulvergemisches. Hierbei spielt vor allem die Homogenisierung und die damit verbundene Reduzierung der Korngrößenverteilung eine entscheidende Rolle [105-107]. Auch die mangelnde Reinheit der Ausgangsmaterialien kann zu einer Defektbildung bzw. zu einer Mehrphasigkeit der gewünschten transparenten Keramik führen und damit eine signifikante Ursache für resultierende Lichtstreuung sein [108, 109]. Aufgrund dieser Tatsache wurden alle Ausgangsoxide einer chemischen Analyse unterzogen.

**Tabelle 11: Chemische Analyse der verschiedenen Aluminiumoxid-Ausgangspulver.**

Elemente	Merck	Iolitec	Tiamei
<b>Al</b>	48,1 Gew. %	46,0 Gew. %	51,4 Gew. %
<b>Y</b>	< 0,005 Gew. %	< 0,005 Gew. %	< 0,005 Gew. %
<b>Ca</b>	0,022 Gew. %	< 0,005 Gew. %	0,010 Gew. %
<b>Fe</b>	0,010 Gew. %	< 0,005 Gew. %	0,015 Gew. %
<b>Mg</b>	< 0,005 Gew. %	< 0,005 Gew. %	0,028 Gew. %
<b>Na</b>	0,25 Gew. %	< 0,005 Gew. %	0,045 Gew. %
<b>Glühverlust</b>	4,2 Gew. %	8,3 Gew. %	0,73 Gew. %

Tabelle 11 zeigt, dass das Aluminiumoxid der Firma Merck vor allem Natrium-, Kalzium- und Eisen-Rückstände enthält. Auch das Aluminiumoxid der Firma Taimei enthält diese Rückstände, zusätzlich sogar einen leicht erhöhten Magnesiumanteil (0,028 Gew.-%). Das Aluminiumoxid der Firma Iolitec zeigt keine anderen größeren Rückstände, einzig ein hoher Glühverlust lässt sich beobachten. Da es sich hier um das vom Hersteller deklarierte Nanopulver handelt, kann der hohe Glühverlust eventuell von für Nanopulver typisch vorhandene organische Stabilisatoren verursacht worden sein [110].

**Tabelle 12: Chemische Analyse der verschiedenen Yttriumoxid-Ausgangspulver.**

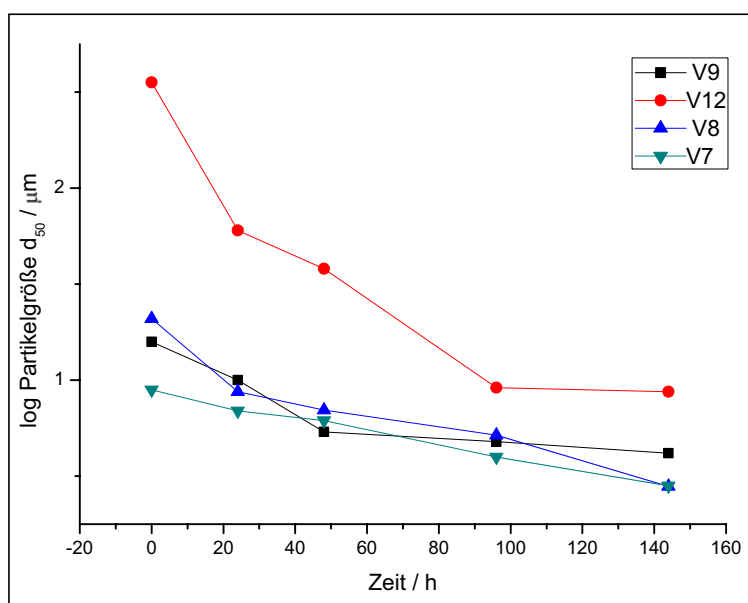
Elemente	Merck	Iolitec	Projector
<b>Y</b>	78,7 Gew. %	74,0 Gew. %	79,0 Gew. %
<b>Al</b>	< 0,01 Gew. %	< 0,01 Gew. %	< 0,01 Gew. %
<b>Ca</b>	< 0,005 Gew. %	0,02 Gew. %	< 0,005 Gew. %
<b>Fe</b>	< 0,005 Gew. %	0,006 Gew. %	< 0,005 Gew. %
<b>Mg</b>	< 0,005 Gew. %	< 0,005 Gew. %	< 0,005 Gew. %
<b>Na</b>	< 0,005 Gew. %	< 0,005 Gew. %	< 0,005 Gew. %
<b>Glühverlust</b>	0,65 Gew. %	6,5 Gew. %	0,53 Gew. %

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 12 zeigt, dass sich die Yttriumoxidpulver der Firma Merck und Projector kaum unterscheiden. Nur das Yttriumoxid von Iolitec zeigt leichte Rückstände von Kalzium und einen erhöhten Glühverlust, analog zum Aluminiumoxid.

Die chemische Analyse des  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Pulvers zeigte, dass es sich bei dem VRC-Pulver um ein sehr reines Pulver handelt (Reinheit von 99.999%), so dass keine Fremdatome in relevanter Größenordnung zu finden waren.

Aus den Oxiden der verschiedenen Hersteller wurden die in Tabelle 16 dargestellten Versuchsreihen 8-11 angesetzt. Die Versuchsreihen wurden stöchiometrisch für die Verbindungen YAG, YAG:Pr ( $\text{Y}_{2,97}\text{Pr}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), LuAG und LuAG:Pr ( $\text{Lu}_{2,97}\text{Pr}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) gemischt und in eine Ethanolsuspension überführt. Diese Suspensionen wurden auf der Rollenbank in einem Zeitraum von bis zu sieben Tagen gemahlen. Um eine Relation zwischen Korngrößenverteilung und Sinterergebnis feststellen zu können, wurden gleiche Oxidgemische für verschiedene Zeitdauern gemahlen und daraufhin unter gleichen Sinterbedingungen gesintert.



**Abbildung 44:**  $d_{50}$ -Werte der bei verschiedenen Zeitdauern gemahlenen Oxidmischpulver. Gemessen an der Fritsch Particle Analysette. (Versuchsreihen vgl. Tabelle 16).

Auffallend ist, dass die Versuchsreihe 7 von Beginn an den niedrigsten Partikelgrößenwert  $d_{50}$ -Wert besitzt. Die Versuchsreihe 12 (Oxidgemisch der Firma Merck) erweist sich als größtes Pulver während das Oxidgemisch V8, das als Nanopulver deklariert ist, mit Zunahme der Mahldauer feiner wird und sich dem Wert

---

## *Ergebnisse und Diskussion*

---

von V7 angleicht bzw. teilweise gering unterschreiten ( $d_{50}$ -Wert V7 = 0,45  $\mu\text{m}$  dagegen V8 = 0,44  $\mu\text{m}$ ). Das Oxidgemisch für den LuAG-Ansatz (V9) strebt nach der Mahlung von 196 Stunden einem höheren  $d_{50}$ -Wert (0,61  $\mu\text{m}$ ) an, als die Versuchsreihen 7 und 8. Rückblickend lässt sich feststellen, dass kein Pulver im Nanometerbereich liegt, vielmehr liegen sie im Submikrometerbereich.

## **8.2 Press- und Sinterversuche**

### **8.2.1 Allgemein**

Mit Hilfe der vorhandenen Pressen sollen die Pulver in homogene Grünkörper mit relativ hoher Dichte bzw. mit geringer Porosität überführt werden. Diese Eigenschaften sind Grundvoraussetzungen zum Erhalten von dichten Keramiken und vor allem für transparente Keramiken nach dem Sintervorgang. Transparente Keramiken haben in der Regel eine relative Dichte von annähernd 99.99 % [86].

Nach der Charakterisierung der Pulver erfolgte die Überführung des jeweiligen Pulvers in eine Pressform. Als einfachste Möglichkeit ergab sich das uniaxiale Pressen der Pulver in runde Pellets verschiedener Durchmesser. Um eine relativ hohe Dichte im Grünkörper zu haben, wurde bei einem Pressdruck von 200 MPa gepresst. Da der Pressdruck beim uniaxialen Pressen nur einseitig aufgetragen wird (vgl. Kapitel 5.2.2) und es zu Reibungsverhältnissen im Pulver und gegenüber der Wand der Pressform kommt, ergeben sich im Pressling ungleiche Druckverteilungen, die stark von der Presslingsform beeinflusst werden, zum Teil können sogar hochverdichtete Inselzonen entstehen [111]. Zusätze von organischen Gleitmitteln (z. B. Glycerin) mindern diesen Effekt. Ein zu hoher Pressdruck führt zu sogenannten Presslagen und Mikrorissen, die sich auf eine folgende Sinterung negativ auswirken würden. Die Zugabe von Bindern ist notwendig, um dem gepressten Körper eine ausreichende Festigkeit zu geben, die zur Handhabung und Grünbearbeitung notwendig ist. Andererseits darf der Binder keine zu starke Verbindung der Partikel hervorrufen, die sich dann beim Pressen nur unvollständig auflösen würde. Vor der



## *Ergebnisse und Diskussion*

Verdichtung bzw. Sinterung wird der Binder möglichst rückstandsfrei entfernt, z. B. durch thermische Zersetzung (Kalzinierung) in gasförmige flüchtige Bestandteile. Als Binder wurde den Pulvern 1 Gew.-% Polyvinylalkohol (PVA) zugesetzt. Dieser wurde schon während des Homogenisierungsschrittes der Pulversuspensionen zugegeben, um eine optimale Verteilung im Pulver zu gewährleisten.

Der aus dem uniaxialen Pressen entstandene Grünkörper konnte durch kaltisostatisches Pressen und durch Heißpressen weiter verdichtet werden.

Eine weiterte essentielle Überlegung ist die Hinzunahme von Sinterhilfsmitteln. Sinterhilfsmittel können auf verschiedene Weise die Verdichtung des Grünkörpers zur Keramik unterstützen. So werden beispielsweise Siliziumnitridgrünproben mit dem Sinterhilfsmittel Magnesiumoxid (MgO) bis zu 99.99 % Sinterdichte verdichtet. Durch die MgO-Zugabe bildet sich eine Korngrenzenglasphase und diese verringert somit die Porosität der Probe.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde als Sinterhilfsmittel Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet [112-114].

TEOS wurde vor allem bei den beiden Hochtemperatursinterherstellrouten verwendet (vgl. Abbildung 2). Für die Nanopulverroute z. B. Sol-Gel-Pulver (1. Herstellungsroutenroute Abbildung 2) wurde aufgrund der geringen Teilchengröße und der dadurch deutlich erhöhten Sinteraktivität kein Sinterhilfsmittel eingesetzt.

### **8.2.2 Press- und Sinterversuche der Pechini-Pulver**

Tabelle 13 zeigt die Pechini-Pulver-Versuchsreihen, die in folgenden Abschnitten weiter besprochen bzw. diskutiert werden.

**Tabelle 13: Übersicht der diskutierten Versuchsreihen**

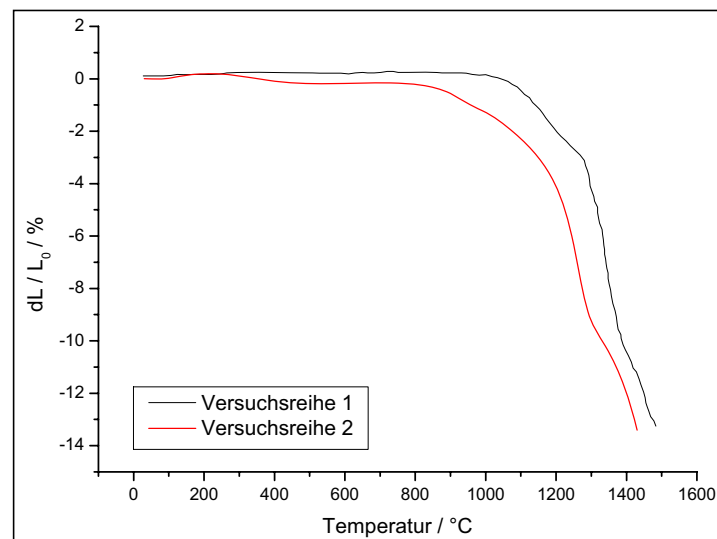
Pechini	YAG-Pechini-Submikro- meterpulver (CA als Komplexbildner)	YAG-Pechini-Nanometer- meterpulver (EDTA als Komplexbildner)
Bezeichnung	Versuchsreihe 1 (V1)	Versuchsreihe 2 (V2)

Beide Versuchsreihen der YAG-Pechini-Pulver wurden uniaxial (200 MPa Preßdruck für 2 min) zu Pellets verpresst. Die relative Dichte der hergestellten Grünkörper lag zwischen 30-42 % und konnte mit anschließender kaltisostatischer Pressung im optimalen Fall um 2-3 % erhöht werden. Nanopulver der V 2 erwiesen sich selbst nach Variation des Pressdrucks als weniger gut handhabbar. Die Ursache hierfür

## Ergebnisse und Diskussion

liegt an den speziellen Eigenschaften von Nanopulvern. So tendieren nanoskalige Pulver aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche zur Agglomeration und haben eine hohe Sinteraktivität, die schon bei der Herstellung der Pulver zur Ausbildung von Sinterhalsen zwischen den Teilchen führen kann [15].

Das Sinterverhalten der YAG-Nanopulver unterscheidet sich signifikant vom Sinterverhalten der YAG-Submikropulver.

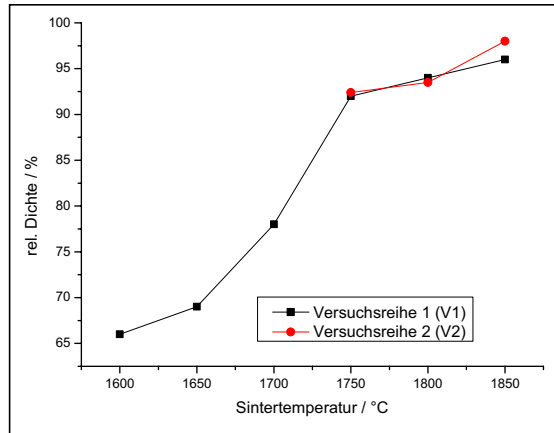


**Abbildung 45: Sinterverhaltenskurve der Nano-YAG (Versuchsreihe 2) und der Submikro-YAG (V 1)-Pechini-Grünprobe.**

Abbildung 45 zeigt, dass der Sinterbeginn des Submikrometer-YAGs (V 1) klassisch im Temperaturbereich 1150-1200 °C zu verdichten beginnt. In diesem Temperaturbereich fällt die erste Phasentransformation zum YAM. Dieses weitgehend literaturbekannte Sinterverhalten unterscheidet sich dagegen vom Sinterverhalten des nano-YAGs (V 2) [115]. Erkennbar wird, dass die Sinterung der Probe früher (ca. 1000°C) einsetzt, somit führt die feinere Körnung zu erhöhter Sinteraktivität (vgl. Kapitel 5.3.7).

Die Sinterung der Grünproben erfolgte in einem Temperaturbereich von 1750 - 1800°C im Vakuum, mit Haltezeiten von 8 Stunden (1. Herstellungsrouten vgl. Abbildung 2).

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 46: Übersichte der relativen Dichten der gesinterten Pechini-YAG-Nano (V 2)- und Submikropulverproben (V 1). Alle Proben wurden mit der jeweiligen Sintertemperatur und bei einer Haltezeit von 8 h unter Vakuum gesintert.**

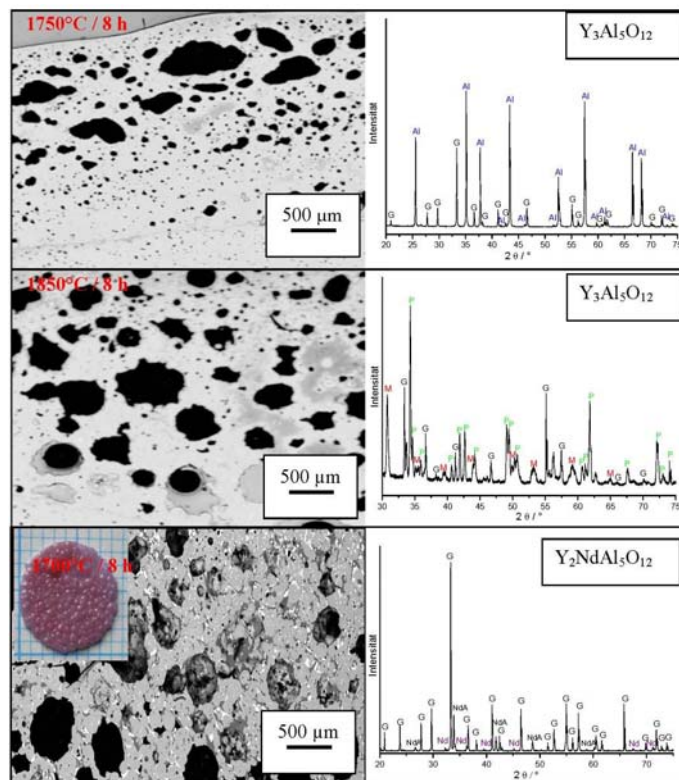
Abbildung 46 zeigt, dass es bei der relativen Dichte und damit beim Sinterverhalten kaum einen Unterschied zwischen dem Pechini-YAG-Submikro-Versuchsreihe 1 und der Pechini-YAG-Nanopulver-Versuchsreihe 2 gibt. Im Vergleich zu den Proben aus den Pechini-YAG-Submikropulvern sollten die Pechini-YAG-Nanopulverproben aufgrund ihrer kleineren Teilchengröße eine deutlich höhere Sinteraktivität besitzen und damit bei niedrigeren Sintertemperaturen höhere Sinterdichten erreichen.

Keine der Proben zeigte weder Transparenz noch transparente Ansätze. Warum die Proben trotz Einphasigkeit und Homogenisierung nicht transparent wurden, wird durch mikrostrukturelle Untersuchung der gesinterten Proben versucht zu erklären, wobei die Röntgenstrukturuntersuchung bereits einen wichtigen Aufschluss der Ursache zur Nicht-Transparenz liefert. Die Pulverdiffraktogramme der Pechini-YAG-Submikropulverproben zeigten, dass alle Grünproben nach dem Sintern eine oder mehrere Nebenphasen beinhalteten. Abbildung 47 zeigt die Querschliffe sowie die Pulverdiffraktogramme nach der Sinterung der YAG-bzw. YAG:Nd-Submikropulverproben. Die eingesetzten Pulver waren nach dem Kalzinieren bei 1000 °C für zwei Stunden einphasig.

Alle Proben zeigen dagegen nach der Sinterung Mehrphasigkeit. Die unter Vakuum gesinterten Proben zeigen bei 1750 °C Sintertemperatur neben der Granathauptphase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Nebenphase. Bei Erhöhung der Sintertemperatur um Hundert Grad werden neben der Granathauptphase auch die aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -System bekannten Zwischenphasen YAP und YAM detektiert (vgl. Abbildung 21).

## Ergebnisse und Diskussion

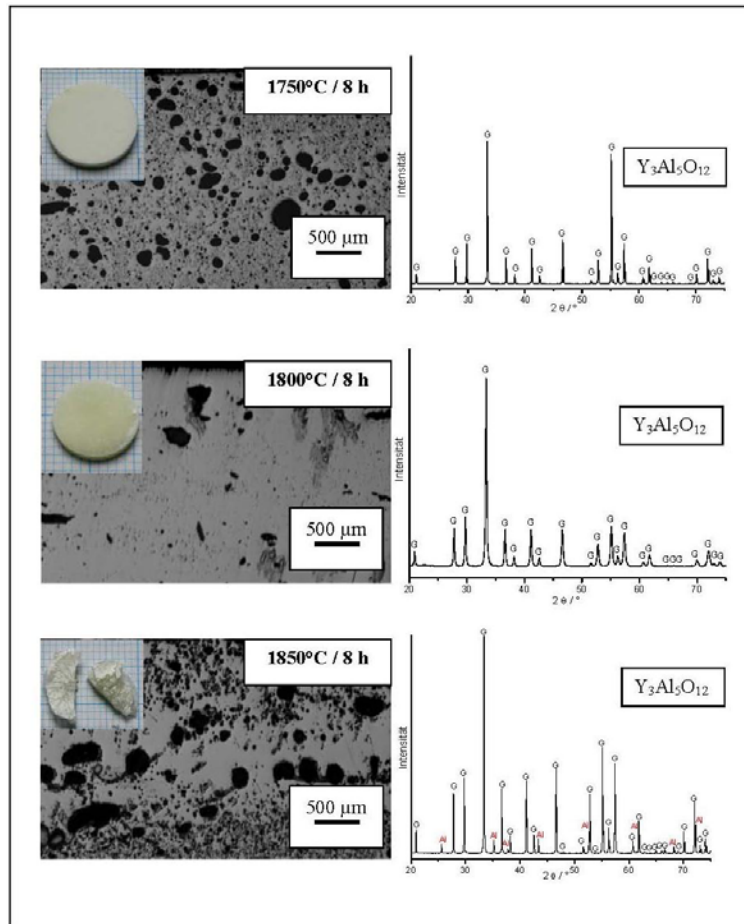
Unabhängig von der Mehrphasigkeit wird bei allen Proben in Abbildung 47 eine hohe inhomogene Porosität festgestellt. Hohe Porosität und vorhandene Mehrphasigkeit sind klare Ursachen für die fehlende Transparenz der Keramiken. Die Mehrphasigkeit der in Abbildung 29 dargestellte YAG:Nd-Probe beruht auf den in Kapitel 8.1.2 besprochenen Überschuss an Neodym.



**Abbildung 47:** Links: Querschliffe der YAG-Submikropulver-Proben (V 1).  $\text{Y}_2\text{NdAl}_5\text{O}_{12}$  bei  $1700^\circ\text{C}$  unter Luftatmosphäre gesintert, die anderen beiden Proben wurden unter Vakuum gesintert; rechts das dementsprechende Röntgendiffraktogramm. G = Granatphase (YAG), P = perowskitische Phase (YAP), M = monokline Phase (YAM), Al = Aluminiumoxid, NdA = perowskitische Phase ( $\text{NdAlO}_3$ ), Nd = Neodymoxid ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )

Abbildung 48 zeigt gesinterte nano-YAG-Pulverproben der Versuchsreihe 2 (V 2) im Querschliff. Es wird deutlich, dass auch diese Proben hochgradig porös sind. Vor allem die Probe bei  $1750^\circ\text{C}$  zeigt eine inhomogene Porosität. Die bei  $1850^\circ\text{C}$  gesinterte Probe ist während der Sinterung geschmolzen, was als Hinweis für eine reaktives Ausgangspulver ist (YAG Schmelztemperatur  $1942^\circ\text{C}$  vgl. Kapitel 7.1.1).

## Ergebnisse und Diskussion



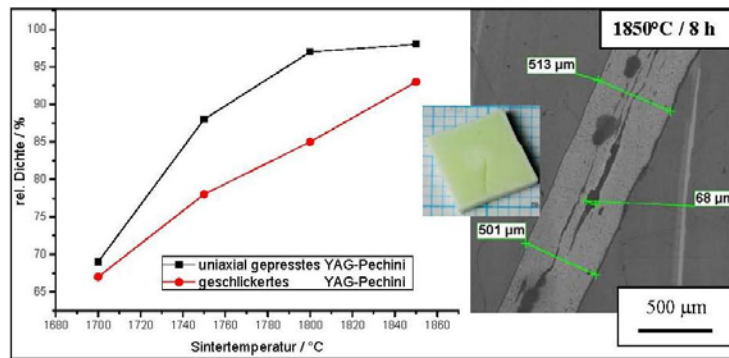
**Abbildung 48: Gesinterte nano-YAG-Pechini-Pulverproben (V 2). Alle Proben wurden im Vakuum gesintert.**

Dies ist ein Hinweis für erhöhte Sinteraktivität (vgl. Kapitel 5.3.7.) Im Gegensatz zur Versuchsreihe 1 zeigen die Pulverdiffraktogramme der bei 1750 °C und 1800 °C gesinterten Proben einphasiges YAG. Aufgrund der hohen und inhomogenen Porosität haben diese allerdings keine transparenten Eigenschaften.

In den betrachteten Mikroanalysen der gesinterten YAG-Pechini-Proben, wurde die inhomogene Porosität und die Mehrphasigkeit als Hauptursache für mangelnde transparente Eigenschaften festgestellt. Da die Proben der V 2 nach dem Sintern keine Nebenphasen zeigten, wurde versucht die entstehende inhomogene Porosität durch Verbesserung der Gründichte der Proben zu verhindern. Hierzu wurde anstelle des uniaxialen Pressens das YAG-Pechini-Pulver (aus V 2) zu einem Schlicker verarbeitet und nach der klassischen Schlickergußmethode (vgl. Kapitel 5.2.3)

## Ergebnisse und Diskussion

Grünproben hergestellt und gesintert. Zur Optimierung des Schlickers und der homogenen Trocknung wurde dem Pechini-YAG-Schlacker 1,5 Gew.-% Dispergiermittel (Darvan C) hinzugegeben.

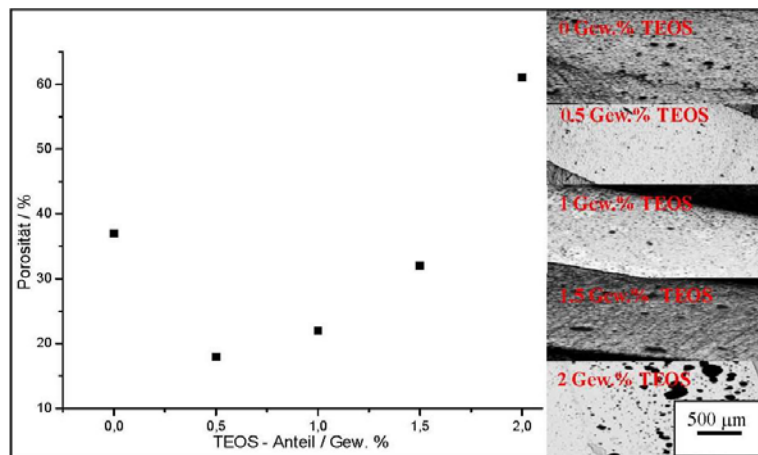


**Abbildung 49: relative Sinterdichte im Vergleich. Alle Proben wurden unter Vakuum gesintert.**

Aus Abbildung 49 wird ersichtlich, dass Proben hergestellt nach der Schlickergußmethode keinen entscheidenden Vorteil zu den uniaxial gepressten Proben haben, vielmehr liegt die relative Dichte um wenige Prozentpunkte unter den uniaxial gepressten Proben. Der Querschliff der bei 1850 °C gesinterten Probe zeigt, dass vor allem eine längliche Porosität vergleichbar mit einem inneren horizontalen Riss zu dem geringen Wert der relativen Dichte (93 %) führt.

Einen weiteren Aspekt von Bedeutung spielt der Anteil an Sinteradditiv TEOS. Alle bisher besprochenen Proben wurden mit einem aus der Literatur bekannten Anteil von 1,5 Gew.-% TEOS hergestellt [83]. Welchen Einfluss ein höherer bzw. niedrigerer Anteil an TEOS auf die Enddichte und das Gefüge der Probe hat, zeigt Abbildung 50. Hier wird deutlich, dass der Anteil an TEOS und damit der Anteil an zugesetztem SiO<sub>2</sub> einen entscheidenden Einfluss auf die Probe nehmen kann. Ein zu hoher Anteil führt zu mehr Porosität. Aus der Literatur sind durchaus Beispiele bekannt, bei denen sich eine vorhandene Organik vor dem Ausbrennen in Poren sammelt, diese so groß zurückgelassen, dass sie nicht mehr durch eine Sinterung geschlossen werden können [116]. Die beste Verdichtung und damit die geringste Porosität zeigt die Probe mit einem Anteil von 0,5 Gew.-% TEOS.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 50:** Einfluss des Sinteradditivs TEOS. Alle Proben (Proben von V 2) wurden bei 1800°C mit einer Haltezeit von 8 h unter Vakuum gesintert.

### 8.2.3 Press- und Sinterversuche der Co-Präzitationspulver

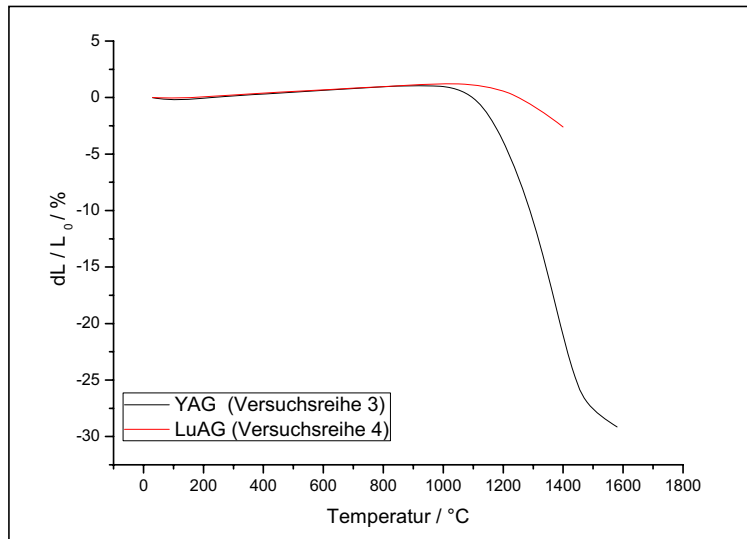
Tabelle 14 zeigt die Pulver, die mittel Co-Präzitation hergestellt wurden und zu Press- und Sinterversuchen gedient haben.

**Tabelle 14:** Übersicht der diskutierten Co-Präzitations-Versuchsreihen

Co-Präzitation	YAG-Pulver (NHC-Fällung)	LuAG-Pulver (NHC-Fällung)
Bezeichnung	Versuchsreihe 3 (V3)	Versuchsreihe 4 (V4)

Einphasige YAG- und LuAG-Pulver die mittels Co-Präzitation hergestellt worden sind, wurden uniaxial mit einem Preßdruck von 200 MPa zu Pellets gepresst. Die Gründichten der Proben lagen zwischen 35-40 % relativer Dichte. Kaltisostatisches Pressen erhöhte die relative Gründichte um durchschnittlich 5-8 %. Die hergestellten Grünproben wurden in einem Temperaturbereich von 1750-1850°C im Vakuum gesintert. Keine der hergestellten Proben zeigte Transparenz bzw. Transluzenz. Die relative Enddichte der Proben war analog zu den Pechini-Pulvern bei gleicher relativer Gründichte Sinter temperaturabhängig.

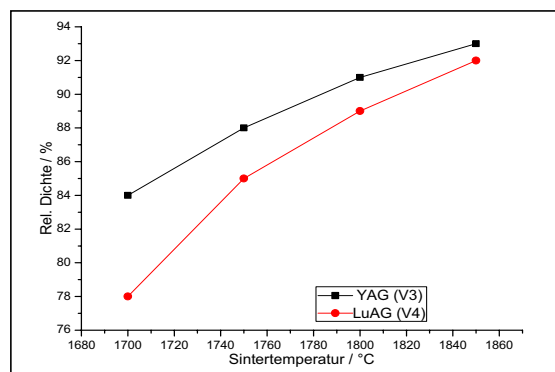
## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 51: Sinterverhalten von YAG und LuAG-Pulverproben hergestellt über Co-Prezipitation.**

Erste Sinteraktivität wird bei co-precipitierten YAG-Pulver (Versuchsreihe 3) ab 950 °C registriert (vgl. Abbildung 51).

Die über Co-Prezipitation hergestellte LuAG-Proben (Versuchsreihe 4) zeigt erste Sinteraktivität ab ~1100 °C (Abbildung 51).



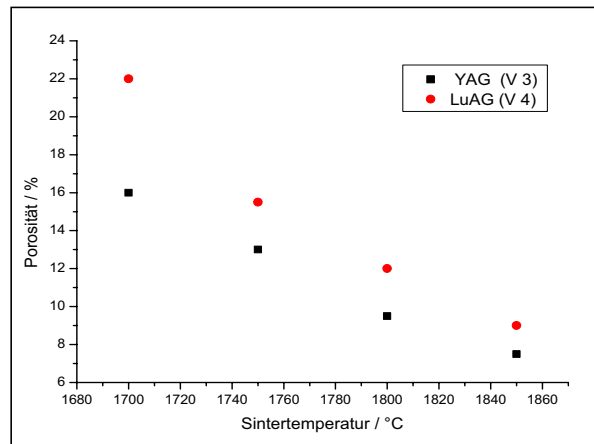
**Abbildung 52: Übersicht der Sinterdichte der Proben der YAG-Versuchsreihe (V 3)- und der LuAG-Versuchsreihe (V4). Gesintert wurde unter Vakuum mit einer Haltezeit von 8 h.**

Selbst bei maximalen Sintertemperaturen (1800-1850 °C) zeigen YAG bzw. LuAG keinen Ansatz von Transparenz. Außerdem wird aus

Abbildung 52 deutlich, dass keine der Proben auch nur annähernd zu 99.99 % verdichtet werden konnte, dabei liegen die Werte der relativen Dichte der LuAG-Proben immer um 1-2 Prozentpunkte unter den der YAG-Proben.



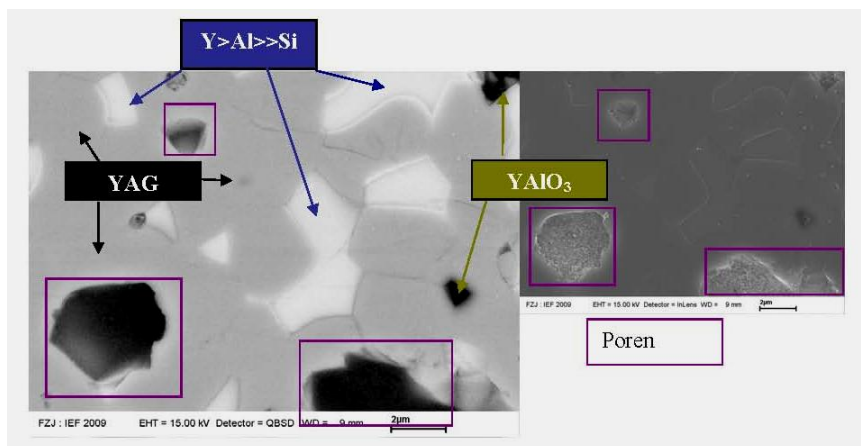
## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 53:** Übersicht der Porosität der gesinterten YAG- und LuAG-Proben aus der Co-Prezipitation. Alle Proben wurden mit einer Haltezeit von 8 Stunden unter Vakuum gesintert. Die Porosität wurde mit Hilfe des analySIS Computerprogramms berechnet.

Abbildung 53 verdeutlicht, dass bei niedrigeren Sintertemperaturen (1700-1750 °C) hohe Porosität vorhanden ist, erst mit Erhöhung der Sintertemperatur wird eine Restporosität von < 10 % erreicht. Die Werte der Porosität stimmen mit den analogen Werten der relative Dichte in Abbildung 52 überein.

Analog zu den Pechini-Pulvern zeigt sich mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie, dass sich während des Sinterprozesses eine zweite Phase bildet. Damit ist neben der inhomogenen Porosität ein zweiter Parameter gegeben, der zu einer nicht-Transparenz führt.



**Abbildung 54:** Links; REM-Bild einer gesinterten YAG-Probe aus V 3. Gesintert wurde bei 1800°C für 8 h unter Vakuum. Rechts; das dementsprechende SE-REM-Bild zur Detektion der Poren.

## *Ergebnisse und Diskussion*

Abbildung 54 zeigt, dass das Gefüge einer gesinterten YAG-Probe nicht einphasig ist. Zwar bildet die Granatphase den hellgrauen Hauptbestandteil bzw. die Matrix der Probe, dennoch ist neben dieser eine weiße Phase erkennbar. Bei einer energiedispersiven Spektroskopie werden drei Elemente in unterschiedlicher Quantität detektiert. Das Atomverhältnis der detektierten Elemente ist mit keinem der aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -System bekannten Zwischenphasen übereinstimmend. Da auch Silizium in relativ großen Mengen detektiert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Phase um eine Verbindung aller drei detektierten Elemente handelt.

Als weitere Phase (schwarze Phase) wird die perowskitische Phase des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Systems identifiziert. Bei dem  $\text{YAlO}_3$  (YAM)-Perowskits handelt es sich um eine metastabile Zwischenphase, sie kann nur durch kinetische Hemmnisse stabilisiert werden bzw. auskristallisieren [117]. Daraus resultiert auch der im Verhältnis zu den anderen vorhandenen Phasen geringe Anteil.

Ein weiterer Nachteil im Bezug auf Transparenz zeigen sich die gebildeten Poren, die sehr gut über das sekundäre Elektronenbild detektiert werden können.

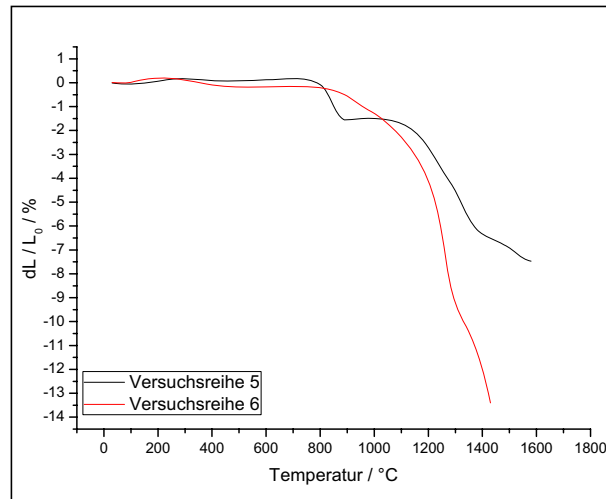
### **8.2.4 Press- und Sinterversuche der Sol-Gel-Pulver**

Tabelle 15 gibt eine Übersicht der Pulver die über Sol-Gel-Synthese hergestellt wurden und im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiter zur Keramik verarbeitet wurden.

**Tabelle 15: Übersicht der Sol-Gel-Versuchsreihen.**

Sol-Gel	Alkoxid-Synthese, klassisch kalziniert bei 1000°C für 2 h	Getrocknete, transparente Zwischenprodukt als YAG- Nanopulver-Vorstufe
Bezeichnung	Versuchsreihe 5 (V5)	Versuchsreihe 6 (V6)

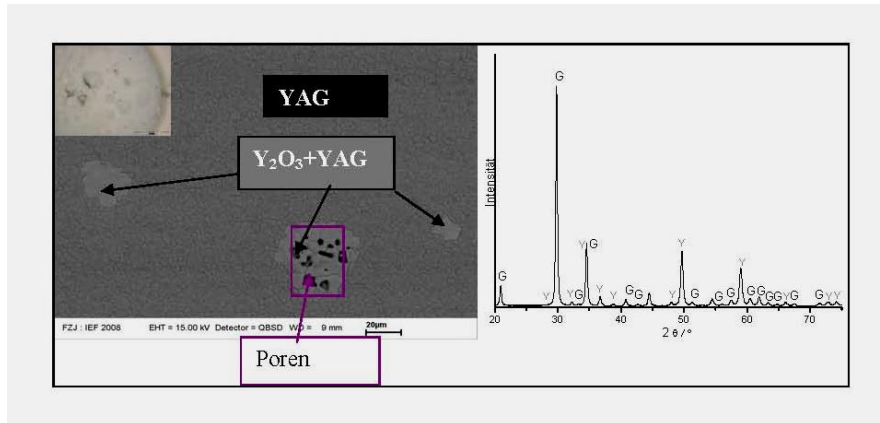
Nach der Überführung des amorphen transparenten Sol-Gel-YAG-Zwischenprodukts (V 6) in ein nanostrukturiertes Pulver durch das Schnellaufheizen (vgl. Kapitel 8.1.4), wurde nun das Sinterverhalten der Sol-Gel-Pulver studiert.



**Abbildung 55: Sinterverhalten des YAG-Pulvers (V 6) aus der Sol-Gel-Synthese. Das Pulver wurde vorher bei 1000 °C / 3 min. kalziniert über Schnellheizofen.**

Abbildung 55 zeigt das Sinterverhalten des kalzinierten Sol-Gel-YAG-Pulvers (V 6). Erkennbar ist eine Sinteraktivität ab 800°C. Nach der thermischen Analyse wurde der Hauptteil der Organik in diesem Temperaturbereich ausgebrannt, damit kann der bei 800 °C beobachtete Massenverlust als Ausbrennen letzter organischer Reste gedeutet werden. Die eigentliche Sinterung beginnt ab ca. 1100 °C. Im Vergleich zu den YAG-Pechini-Nanopulvern beginnt die Sinteraktivität 100°C vorher, was auf ein reaktiveres und damit feineres Nanopulver hindeutet (vgl. Kapitel 5.3.7).

Der klassische Ansatz zur transparenten Keramik bzw. das uniaxiale Verpressen des YAG-Sol-Gel-Pulvers (V 5) in Pellets und die folgende Sinterung im Temperaturbereich 1400-1850 °C unter Vakuum führte zu keiner transparenten Probe.

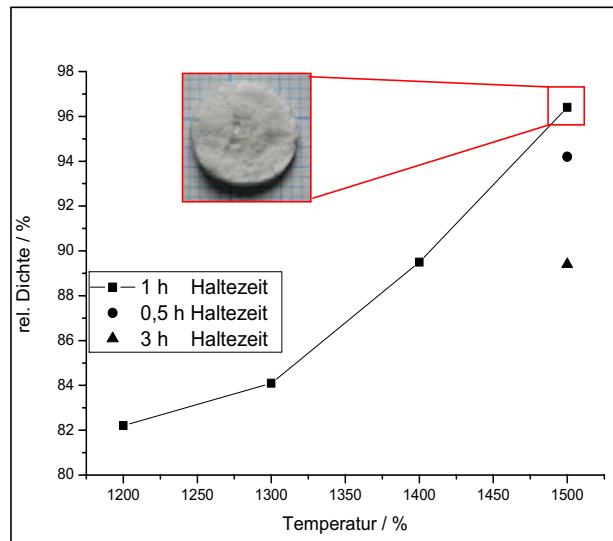


**Abbildung 56:** YAG-Sol-Gel-Probe der Versuchsreihe 5 nach der 1750 °C unter Vakuum mit einer Haltezeit von 8 Stunden. Links REM-Aufnahme der Probe, rechts davon das entsprechende Pulverdiffraktogramm.

Als stellvertretendes Beispiel der gesinterten Sol-Gel-YAG-Proben (V 5), soll die Probe dienen, die in Abbildung 56 dargestellt ist. Neben der Inhomogenität, die auf der Oberfläche der Probe sichtbar wird, sowie der geringen relativen Dichte von 89 %, zeigt das REM-Bild zwei Phasen und Porosität (schwarze Phase). Mit Hilfe der EDX-Analyse konnte festgestellt werden, dass es sich bei der dunkelgrauen Phase um die Granatphase handelt, während in der hellgrauen Phase des Gefüges eine höhere Konzentration an Yttrium detektiert wurde. Hierbei handelt es sich vermutlich um zusätzlich abgeschiedenes Yttriumoxid. Auch das Pulverdiffraktogramm zeigt neben der YAG-Hauptphase noch die Nebenphase Yttriumoxid. Vermutlich liegt die Ursache dieser Mehrphasigkeit im hohen Agglomerationsgrad des eingesetzten Nanopulvers. Wie aus zahlreichen Publikationen zur Nanokeramik bekannt, besteht die größte Herausforderung im Homogenisieren des Nanopulvers [118]. Zwar wurden die Pulver über Naßmahlmethoden bis zu sieben Tage homogenisiert, allerdings führte die Trocknung dieser Pulver wieder zu Agglomeration.

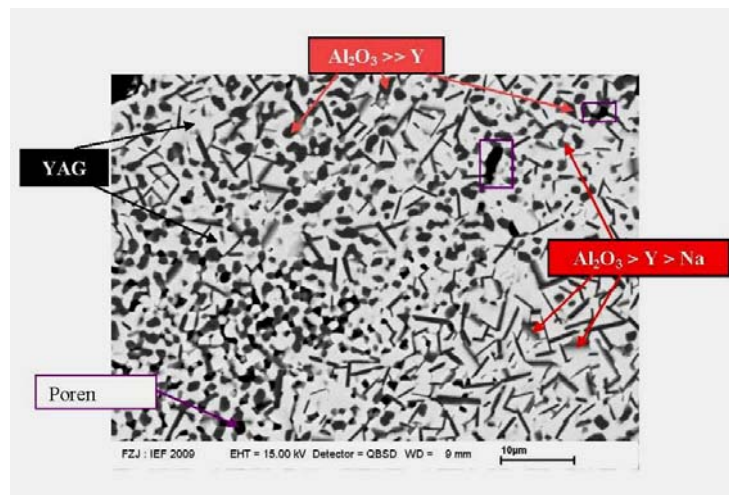
Auch das Heißpressen führte zu keinen transparenten Proben. Hierbei wurden uniaxial vorgepresste Sol-Gel-YAG-Grnkrperpellets aus der Versuchsreihe 5 von 1200-1500°C für jeweils eine Stunde unter Vakuum heigepresst. Aufgrund der dazu benötigten Graphitstempelform scheidet sich Graphit an Ober- und Unterseite der Proben ab. Diese Graphitschicht konnte teilweise durch eine anschließende Nachsinterung unter Luftatmosphäre entfernt werden.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 57:** relative Dichte der heißgepressten Sol-Gel-YAG-Proben (V 5) mit unterschiedlicher Haltezeit.

Die maximale relative Dichte von 96 % wurde bei einer Heißpresstemperatur von 1500 °C und einer Haltezeit von einer Stunde erreicht. Alle anderen Proben zeigten geringere relative Dichte (vgl. Abbildung 57). Desweiteren zeigt sich, dass die heißgepressten Proben mehrphasig sind.



**Abbildung 58:** REM-Bild der YAG-Sol-Gel heißgepressten Probe aus der Versuchsreihe 5 (relative Dichte 96 %).

## *Ergebnisse und Diskussion*

Abbildung 58 zeigt das REM-Bild der Sol-Gel-YAG-Probe (V 5) mit der höchsten relativen Verdichtung von 96 %. Auf dem ersten Blick wird deutlich, dass es sich um kein einphasiges System handelt. Zwar bildet der YAG mit dem weißen Materialkontrast immer noch die Matrix bzw. die Hauptphase, jedoch findet sich neben diesem auch eine hell- und dunkelgraue Phase. Während bei der dunkelgrauen Phase wenig Yttrium aber dafür viel Aluminium (vermutliche Abscheidung von Aluminiumoxid) detektiert werden konnte, handelte es sich bei der hellgrauen Phase um eine Zusammensetzung die in zwei Modifikationen gefunden werden konnte. Beide Modifikationen haben einen hohen Anteil an Aluminium bzw. Aluminiumoxid. In dieser Zusammensetzung gibt es keine bekannte Phase im  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  d.h. es kommt neben der Abscheidung des Granats zu einer zusätzlichen Abscheidung von Aluminiumoxid plus einer zusätzlich vorhandenen Natriumkontamination.

Auch die Schnellheizofenversuche führten zu keinem positiven Ergebnis. Wie bereits berichtet konnte zwar die Nanostruktur bei einzelnen getrockneten Sol-Gel-YAG-Prekursor mittels Schnellheizofenbehandlung erhalten bleiben, jedoch ist ein großer Teil Organik in diesen Proben noch enthalten. Die vorhandene Organik, die bei dem angewandten Sol-Gel-Verfahren fast 80 % der Masse ausmachte, führte beim Schnellheizen zu einem Platzen der Probe (Abbildung 59). Eine Vorkalziniierung bei 400 °C bzw. 500 °C des Sol-Gel-YAG-Zwischenstufe (V 6) in Pulver- bzw. mittel uniaxialen Pressens in Pelletform, führte zwar zu einem homogenen Probenkörper, aber nicht zu einer transparenten Probe.



**Abbildung 59: uniaxial gepresste YAG-Probe aus Sol-Gel-YAG-Zwischenstufe (V 6), bei 400°C / 2 h kalziniert danach unter Schnellheizbedingungen (Heizrate = 500 K / min. Sinter Temperatur = 1000 °C, Haltezeit = 2 min.) gesintert.**

### 8.2.5 Press- und Sinterversuche mit Festkörperreaktion-Pulvern

Tabelle 16 zeigt die Zusammensetzungen der Festkörperreaktionen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt und untersucht wurden.

**Tabelle 16: Übersicht der Festkörperreaktions-Versuchsreihen.**

Ausgewählte Oxide zur Festkörperreaktion	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Submikro-meter-Startpulver von Projector	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nano-Startpulver von Iolitec	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Submikro-meter-Startpulver von Projector	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> -Submikro-meter-Startpulver von Projector
Versuchsreihennummer	Versuchsreihe 7 (V7)	Versuchsreihe 8 (V8)	Versuchsreihe 9 (V9)	Versuchsreihe 10 (V10)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> -Submikro-meter-Startpulver von Projector	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Submikrometer-Startpulver von Merck	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> -Submikrometer-Startpulver von Iolitec/Projector	
	Versuchsreihe 11 (V11)	Versuchsreihe 12 (V12)	Versuchsreihe 13 (V13)	

Nach Zugabe des Sinteradditivs TEOS wurden die homogenisierten Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Submikropulver (vgl. Kapitel 8.1.5) uniaxial mit einem Preßdruck von bis zu 200 MPa zu homogenen Grünkörpern in Pelletform überführt. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopulver zeigte Rissbildung und damit Inhomogenität bei einem Pressdruck von 200 MPa. Für die Verdichtung von Nanpulvern ergab sich damit eine ganz andere Press-Strategie. Das Nanopulver (Versuchsreihe 8) wurde uniaxial mit einem Pressdruck von maximal 30 MPa verpresst. Es erfolgte eine kaltisostatische Pressung dieser vorgepressten Proben bei 250 MPa.

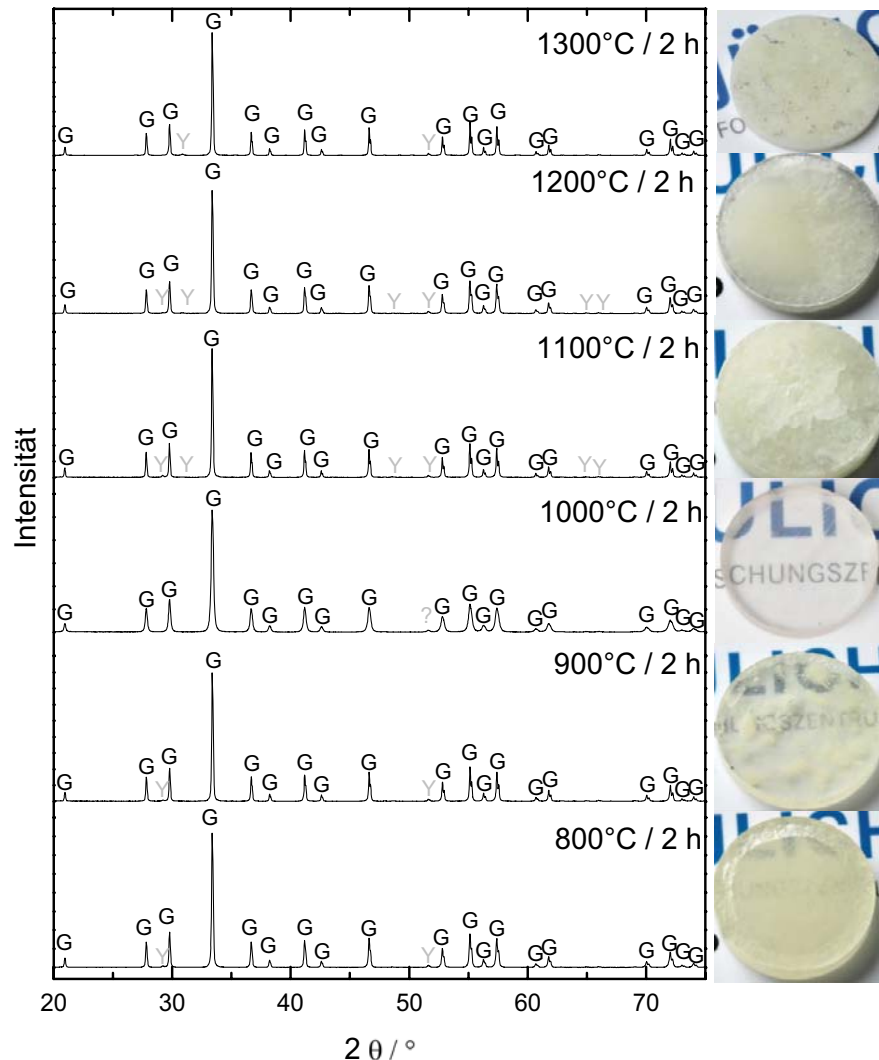
Abbildung 60 links zeigt eine Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopulver-Pellet (V 8), das mit Hilfe einer Preßform zu einem Pellet mit einem Durchmesser von 30 mm uniaxial gepresst wurde. Rechts davon liegt dieselbe Pulver-Probe, nur ist sie nach dem uniaxialen Pressen bei 250 MPa für 5 min kaltisostatisch gepresst worden. Eindeutig erkennbar ist vor allem das Schrumpfen des Durchmessers, was für eine hohe Porosität der Probe vor dem kaltisostatischen Pressen steht.



**Abbildung 60:** Uniaxial gepresste YAG-Nanopulverproben. Links nur uniaxial gepresst (Pressdruck 30 MPa, relative Gründichte von 23 %), rechts Probe nach dem uniaxialen Pressen bei 250 MPa für 5 min. kaltisostatisch gepresst (Schrumpf von 27 %, relative Gründichte von 38 %).

Die  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Submikropulver-Grünproben (Versuchsreihe 7) hatten eine relative Dichte von 30-40 %, konnten durch kaltisostatische Pressung bis zu 48 % relative Gründichte erreichen. Die YAG-Nanopulver (Versuchsreihe 8) zeigten dagegen sowohl nach dem uniaxialen Pressen (relative Gründichte von 8-15 %) als auch nach dem kaltisostatischen Pressen (relative Gründichte von 25-32 %) immer eine niedrigere Gründichte. Deshalb wurde hier auch die Möglichkeit eines Schlickergußverfahrens zur Herstellung höher verdichteter Grünkörper in Betracht gezogen. Die Optimierung des Schlickers erfolgte über Sedimentationsversuche und Zusatz von speziellem Nanodispersiermittel MelPers der Firma BASF in verschiedenen Konzentrationen. Allerdings konnte mit Hilfe der Schlickergußmethode die Gründichte nur geringfügig verbessert werden (relative Gründichte 30-35 %). Die ersten Versuche der uniaxial gepressten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Submikropulver (V 7) zeigten transparente Ansätze, so dass daraufhin die Kalzinierung der  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Submikropulver (V 7) auf verschiedene Kalzinierungstemperaturen untersucht wurden. Es stellte sich die Frage, welche Startzusammensetzung bzw. Phasenverteilung nach dem Kalzinieren gegeben ist, und ob diese zu einer transparenten Keramik führt.





**Abbildung 61:** Links; Röntgendiffraktogramme der kalzinierten  $Y_2O_3-Al_2O_3$ -Submikropulver (Versuchsreihe 7) bei verschiedenen Temperaturen. Rechts; die dementsprechenden Proben nach dem Vakuumsintern bei 1800 °C / 8 h. G = YAG, Y =  $Y_2O_3$ . Das Röntgendiffraktogramm bei 1000 °C ist einphasig, zeigt einen Reflex bei 52°, der  $Y_2O_3$  zugeordnet werden könnte.

Aus Abbildung 61 wird lediglich sichtbar, dass nur bei Kalzinierung mit 1000 °C eine einphasige Granatphase detektiert werden konnte. Die niedrigeren und höheren Kalzinierungstemperaturen führen zur Bildung einer Yttriumoxid-Nebenphase, allerdings in sehr geringer Menge d.h. die niedrigere Kalzinierungstemperaturen (800-900 °C) reichen nicht aus, das Gleichgewicht zur Bildung des Granats zu stabilisieren, so dass eine geringe Nebenphase  $Y_2O_3$  noch vorhanden bleibt. Hohe Kalzinierungstemperaturen (1100-1300°C) wirken destabilisierend auf die Bildung

## *Ergebnisse und Diskussion*

---

der reinen Granatphase und fördern ebenfalls die Bildung der Nebenphase  $Y_2O_3$ . Allein das Vorhandensein der geringen Nebenphase hat negative Auswirkungen auf die Transparenz der Proben (vgl. Abbildung 61 rechts). Da bei uniaxial gepressten Grünproben mit niedrigen Kalzinierungstemperaturen noch ausbrennbare Reste vorhanden sind, kommt es zu einer höheren Porosität die zur Defektbildung führt.

Die  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ -Nanopulverversuchsreihe 8 zeigte analoge Ergebnisse. Neben der richtigen Kalzinierungstemperatur und der damit verbundenen Einphasigkeit ist die Reinheit der eingesetzten Oxide von entscheidender Bedeutung. Die Reinheit der eingesetzten Oxide wurde bereits ausführlich in Kapitel 8.1.5 besprochen. So war es z. B. nicht möglich eine transparente bzw. transluzente Probe bestehend aus den Oxiden der Firma Merck herzustellen (Versuchsreihe 12). Vor allem das Aluminiumoxid von Merck zeigte hohe Anteile an Fremdatomen (vgl. Tabelle 11).

Abbildung 62 zeigt links die bei 1200 °C kalzinierte  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ -Nanopulverprobe (V 8) mit anschließender Sinterung bei 1800 °C für 8 Stunden unter Vakuum. Dem gegenüber steht die bei 1000 °C kalzinierte  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ -Submikropulverprobe auf Basis der Merck-Oxide. Die Probe ist opak und zeigt keinerlei Anzeichen einer Transluzenz bzw. Transparenz.

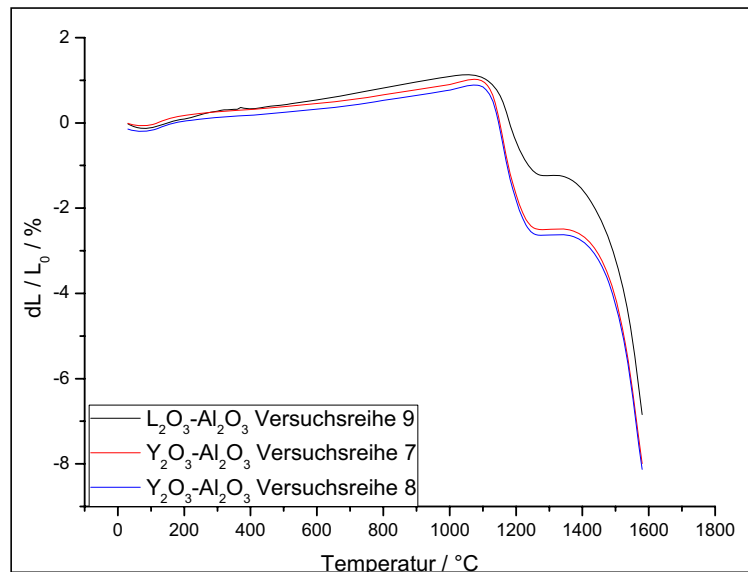


**Abbildung 62:**  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ -Nanopulverprobe (V 8, links) bei 1200 °C kalziniert und  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ -Submikropulver aus den Oxiden von Merck (V 12, rechts) bei 1000 °C kalziniert. Beide Proben wurden bei 1800 °C für 8 h unter Vakuum gesintert.

Aus den bisher besprochenen und diskutierten Ergebnissen wird deutlich, dass kleinste Nebenphasen oder Konditionsveränderungen, zu gravierenden Auswirkungen auf die Endsinterung und damit auf die transparenten Eigenschaften der herzustellenden transparenten Keramik haben können.

Die  $Lu_2O_3$ - $Al_2O_3$ -Versuchsreihe (Versuchsreihe 9 vgl. Tabelle 16) zeigte sich dagegen weniger destabil mit Veränderung der Kalzinierungstemperaturen. Hier konnte die Kalzinierungstemperatur im Bereich von 950-1100°C frei gewählt werden und wurde nur aufgrund des Ausbrennens der vorhandenen Organik auf 1000°C für 2 Stunden festgelegt.

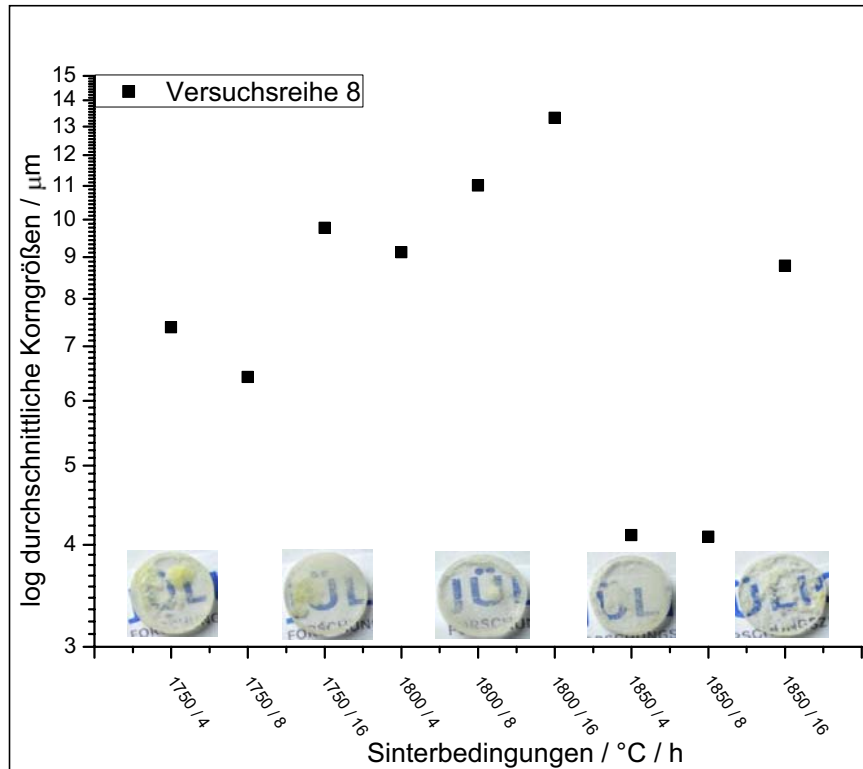
## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 63: Sinterverhalten der unkalziierten Versuchsreihen 7,8 und 9.**

Das Sinterverhalten der Oxidmischungen spiegelt den allgemein bekannten Sinterverlauf (vgl. Abbildung 63) wieder. Das Nanopulver von V 8 zeigt erste Sinteraktivität bei  $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ . Das Submikropulver zeigt erste Sinteraktivität bei einem leicht erhöhten Wert von  $1150^{\circ}\text{C}$ . Es ist kein wirklich großer Unterschied des Sinterbeginns zwischen Versuchsreihe 7 und 8 zu bemerken, was für ein ähnliches Sinterverhalten beider Versuchsreihen sprechen würde. Die Versuchsreihe 9 zeigt erste Sinteraktivität ab  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Da die Festkörperreaktionen heterogen transparente Proben zeigten, wurden für alle drei Versuchsreihen systematische Sinterversuche durchgeführt. Hierbei wurde die Sintertemperatur und die Haltezeit variiert während alle anderen Sinterbedingungen konstant gehalten wurden.



**Abbildung 64:** Korngrößenverteilung der nano-YAG-Versuchsreihe 8 ermittelt nach dem Linienschnittverfahren. Die Proben wurden bei verschiedenen Sintertemperaturen und Haltezeiten unter Vakuum gesintert. Die Pellets wurden nur uniaxial Vorbehandelt (200 MPa), während des Homogenisierens erfolgte eine Zugabe von 0.5 Gew.-% TEOS.

Alle Proben der Versuchsreihe 8 zeigen heterogene Transparenz (vgl. Abbildung 64).

Die Ursache dafür könnte mehrere Gründe haben:

Kinetischer Unterschied des Korngrenzenwachstums durch Inhomogenität des Pulvers. Während im transparenten Teil der Probe wenig Korngrenzen ausgebildet werden, werden im nicht transparenten Teil viele ausgebildet. Dieser Effekt könnte durch eine anwesende Zweitphase oder Unreinheit verursacht werden.

Defektbildung durch hohen Anteil an Organik. Aus Tabelle 11 und Tabelle 12 wurde offenkundig, dass insbesondere das Iolitec - Nanopulver, sowohl  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einen sehr hohen Anteil an Organik besitzen. Dieser hohe Anteil kann nach der Kalzinierung eine inhomogene Struktur im Probenkörper zurücklassen, die sich dann später im gesinterten Probenkörper widerspiegelt.

Defektbildung durch für Nanopulver typische Agglomeration und die daraus resultierende Inhomogenität der Grünprobe.

## *Ergebnisse und Diskussion*

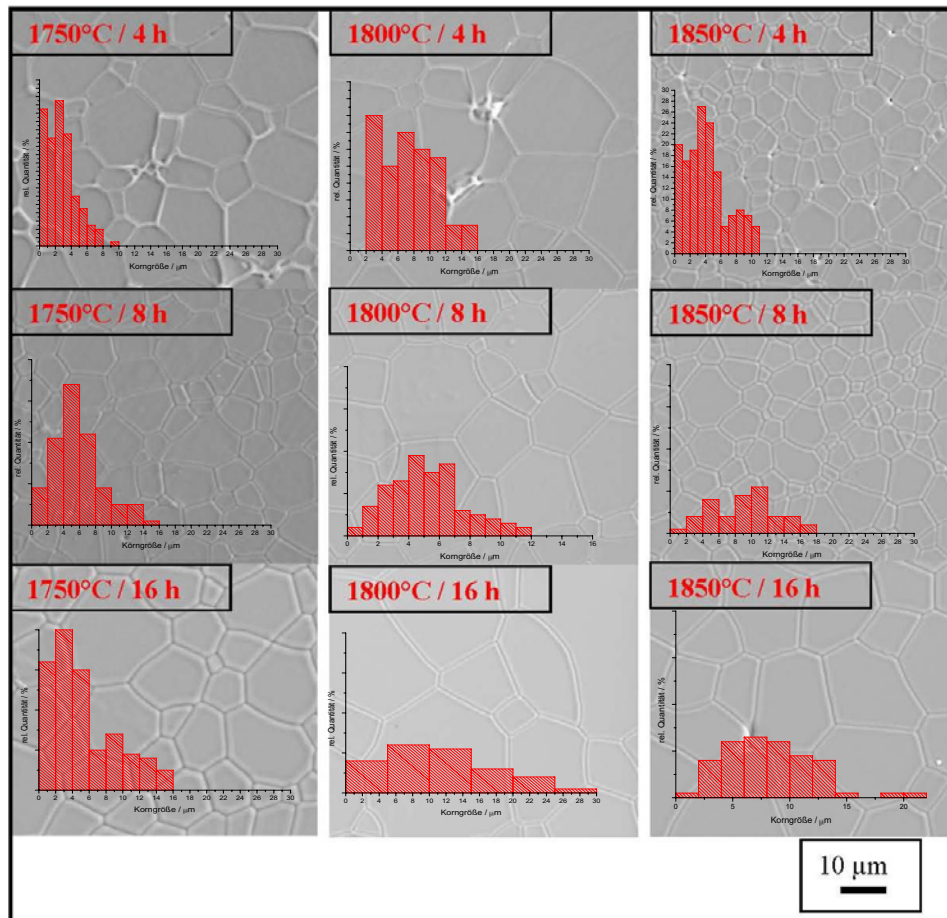
---

Abbildung 64 zeigt, dass die Korngrößenverteilung bei konstanter Sintertemperatur bei langen Haltezeiten (16 h) sprunghaft zunimmt. Ganz deutlich wird dies vor allem in der 1850°C-Sinterreihe. Eine homogene große Korngrößenverteilung würde über die 2. Herstellungsrute (vgl. Abbildung 2) zu einer transparenten Keramik führen, allerdings führt sie im gegebenen Fall zu einer lokalen bzw. zu einer heterogenen Transparenz. Außerdem unterscheiden sich alle Nano-YAG-Proben (V 8) äußerlich kaum voneinander, d.h. auch die bei 1750°C und 1800°C gesinterten Proben, die sich in der Korngrößenverteilung deutlich unterscheiden sind partiell transparent und partiell nicht transparent. Die Mikrostrukturanalyse mittels Rasterelektronenmikroskop bzw. energiedispersiver Röntgenspektroskopie zeigt, dass alle nano-YAG-Proben (V 8) außer Probe 1850°C / 16 h einphasig sind (vgl. Abbildung 67). Damit kann die Defektbildung verursacht durch Mehrphasigkeit ausgeschlossen werden.

Anhand Abbildung 65 konnten keine weiteren Hinweise zur Defektbildung bzw. Ursache der heterogenen Transparenz gegeben werden. Dargestellt sind hier die sekundären Elektronenbilder aufgenommen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops. Es wird deutlich, dass bei kurzer Haltezeit, an den Korngrenzen Restporosität vorhanden ist. Restporosität kann wie zur Lichtbrechung und damit zu einer schlechteren Transparenz führen (vgl. Kapitel 6.2). Ein weiteres Kriterium ist die einzelne Größe der Poren. Sie bestimmen den Grad der Transparenz mit. Liegen die Poren der Restporosität im Durchschnitt unter 100-80 nm so werden auch diese vom sichtbaren Licht durchstrahlt. Große Poren brechen dagegen das Licht und vermindern den Grad der Transparenz einer Probe (Analog zu der Korngröße vgl. Kapitel 6.2.1).

Die Korngrößenverteilung der jeweiligen Gefüge steigt mit Sintertemperatur und ist mit der Länge der Haltezeit korreliert.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 65:** sekundäre Rasterelektronenmikroskopbilder der Nano-YAG-Sinterversuchsreihe (V 8) sowie der jeweiligen Korngrößenverteilung. Die Korngrößenverteilung wurde über das Linienschnittverfahren ermittelt.

Bereits bei mittlerer Haltezeit von 8 Stunden ist keine Restporosität mehr vorhanden. 1750 °C und 1850 °C zeigen ein ähnliches Verhalten bezüglich dem Korngrößen- bzw. Korngrenzenwachstum. Hier findet das Kornwachstum begrenzt statt im Gegensatz zur 1800 °C-Probe, dafür hat man eine breite Verteilung kleinerer Körner und damit mehr Korngrenzen im Gefüge. Die 1800°C-Probe bei 8 Stunden unterscheidet sich von der bei 1800 °C für 4 Stunden gesinterte Probe nur durch geringeres Kornwachstum, so dass keine Restporosität an den Korngrenzen gegeben ist. Es kommt zu keinem neuen Kornwachstum, die Zahl der Korngrenzen bleibt in etwa gleich. Alle drei bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Proben zeigen bei der Haltezeit von 16 Stunden nur noch Korngrößenwachstum. Dieser Prozess ist durchaus positiv im Bezug zur Transparenz zu sehen. Im Vergleich der Mikrostruktur

## Ergebnisse und Diskussion

schneidet die bei 1800 °C für 16 Stunden gesinterte Probe im Bezug zur transparenten Eigenschaften am Besten ab. Allerdings zeigen alle Proben Defektbildung und damit heterogene Transparenz.

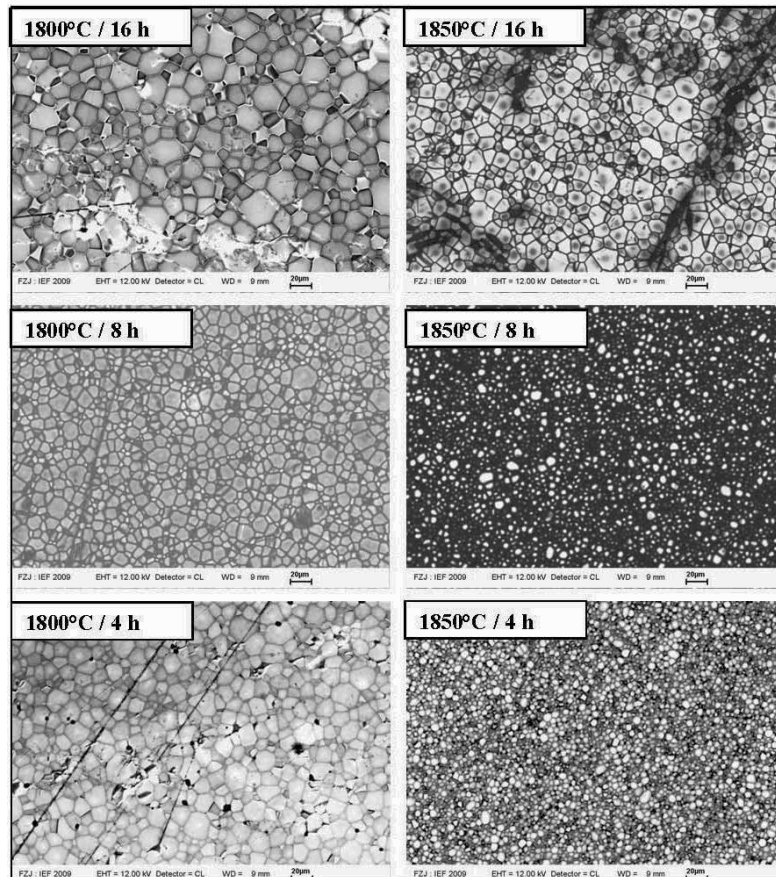
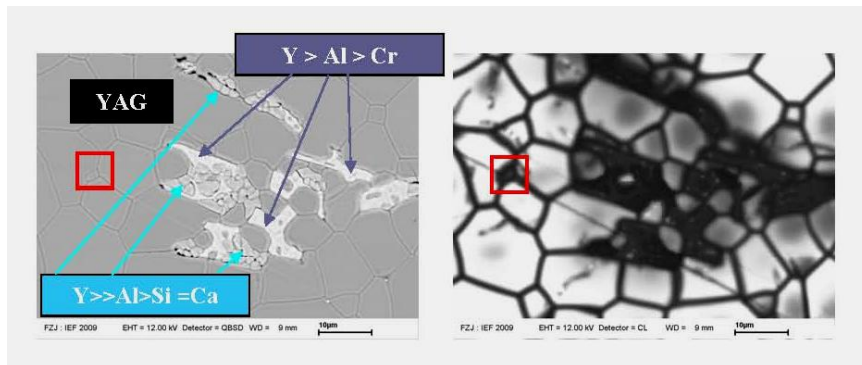


Abbildung 66: REM-KL-Bilder der gesinterten nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinterversuchsreihe (V 8).

Die Kathodolumineszenzaufnahme im REM verdeutlicht die Ursache der heterogenen Transparenz. Lumineszenz im YAG-System wird hauptsächlich durch die Anregung des Y<sup>3+</sup>-Ions im YAG-Kristall verursacht, bei Vorhandensein eines Fremdatoms kann es somit zu einer anderen Lumineszenzaufnahme kommen. Allerdings spielt auch die Quantität der anregbaren Atome eine besondere Rolle, bei einer heterogenen Verteilung erhält man konsequenterweise einen Lumineszenzunterschied [119]. Bei keramischen Werkstoffen können daher durch das jeweilige Gefügedesign die lumineszierenden Materialeigenschaften

## Ergebnisse und Diskussion

unterscheiden (vgl. Kapitel 5.3.7). Unabhängig von Sintertemperatur und Haltezeit zeigen die Gefüge in Abbildung 66 nach Anregung mit dem Elektronenstrahl eine heterogene Lumineszenz. Die gesinterte Probe bei einer Sintertemperatur von 1850°C mit einer Haltezeit von 16 Stunden unter Vakuum zeigt beispielsweise, dass der Lumineszenzunterschied auch im Inneren der Körner liegt. Wie bereits erwähnt handelt es sich bei dieser Probe um die einzige Probe, die nicht einphasig ist.



**Abbildung 67: REM (links)- und REM-KL-Bild (rechts) der bei 1850 °C für 16 Stunden unter Vakuum gesinterten nano-YAG-Probe (V 8).**

Abbildung 67 vergleicht das REM-Bild mit Hilfe des Materialkontrasts und der energiedispersiver Spektroskopie wurde die Elementverteilung in den drei vorhandenen Phasen detektiert. Hierbei handelt es sich um die Granatphase als Hauptphase (dunkelgraue Phase). Zusätzlich zeigen sich zwei weitere Nebenphasen, bei der Yttrium im Überschuss vorhanden ist. Bei der als hellgraue Phase erkennbaren Zusammensetzung lässt sich neben Yttrium und Aluminium auch Silizium detektieren, das seinen Ursprung im anfangs eingesetzten Sinteradditiv TEOS hat, allerdings wird auch eine gleichgroße Menge an Kalzium detektiert. Dieses Fremdatom hat seinen Ursprung im Ausgangspulver. Wie aus Tabelle 12 offenkundig wird, ist Kalzium als Fremdatom im Iolitec-Yttriumoxidpulver vorhanden. In der weißen Phase konnte ein Yttriumüberschuß gegenüber dem Aluminium festgestellt werden, allerdings nicht mehr in der Größenordnung wie in der zuvor besprochenen Phase. Hier wird der Lumineszenzunterschied vermutlich durch vorhandenes Chrom als Spurenelement ausgelöst. Eine weitere Erkenntnis, die aus Abbildung 67 gewonnen werden kann, ist der Lumineszenzunterschied in kleineren Körnern (siehe Abbildung 67 rotes Viereck). Dieser entscheidende Unterschied prägt auch alle anderen Proben der nano-YAG-Sinterreihe (vgl. Abbildung 66). Der Lumineszenzunterschied in der Granatphase wird ausschließlich durch inhomogene



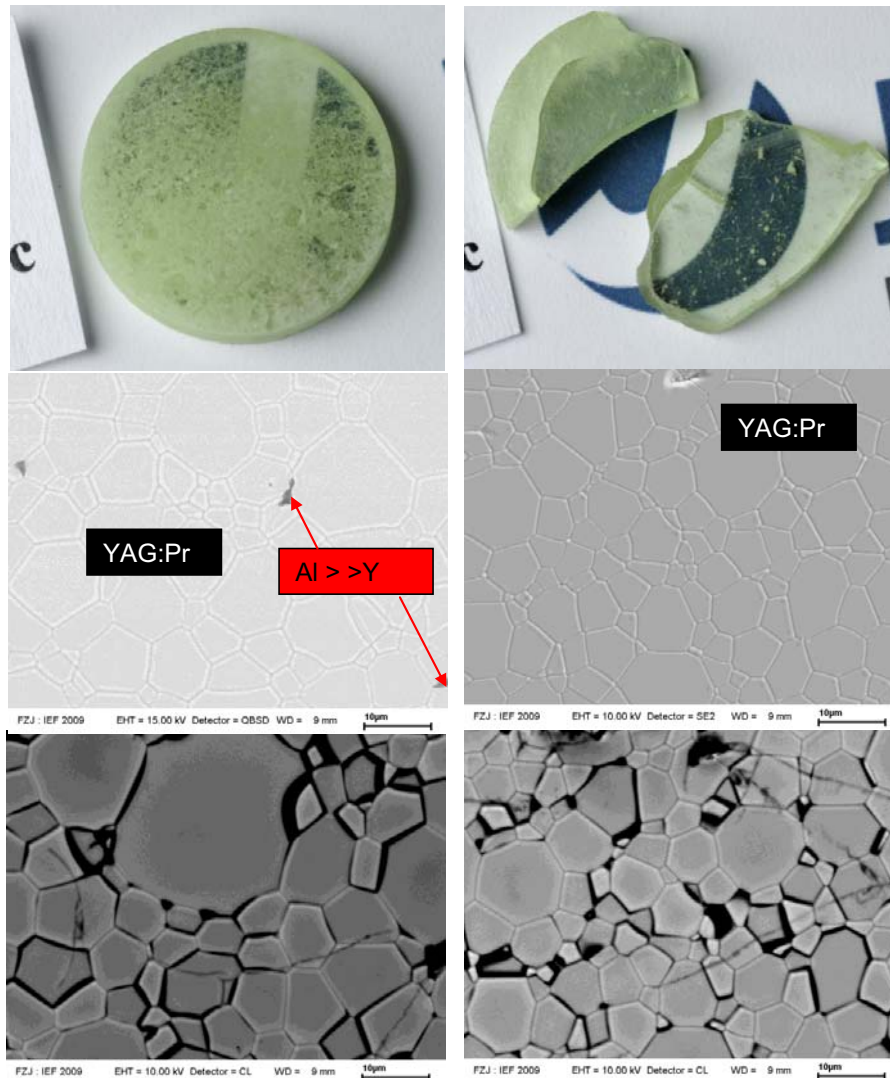
## *Ergebnisse und Diskussion*

---

Verteilung der Elemente in dieser verursacht, d.h. trotz der Einphasigkeit wird nur eine heterogene KL beobachtet. Inhomogene Verteilung der Elemente kann ihre Ursache in der Inhomogenität des Pulvers (Agglomeration), wie auch in einer kinetischen bevorzugten Orientierung der Körner haben [119, 120].

Bei dem direkten Vergleich zwischen uniaxial gepresstem YAG:Pr-Nanopulver und uniaxial verpressten YAG:Pr-Nanopulver (Versuchsreihe 13) mit folgender kaltisostatischer Pressung, konnte ein entscheidender Unterschied in der Qualität der Transparenz registriert werden. Analog zu Abbildung 64 zeigt die uniaxial gepresste Probe nur eine heterogene Transparenz. Dagegen ist die kaltisostatisch vorgepresste YAG:Pr-Probe (V 13) homogen transparent (siehe Abbildung 68 oben). Ursache hierfür ist sicherlich neben den Argumenten aus dem vorherigen Abschnitt neben der Zweitphasenbildung auch die inhomogene durchschnittliche Korngröße die vor allem auf dem REM-KL-Bild in Abbildung 68. Bei der Zweitphase handelt es sich um eine Elementverteilung, die den vorhandenen Zwischenphasen im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  nicht zugeordnet werden konnte (vgl. Gleichung VII-X). Dabei ist ein vielfach höherer Anteil an Aluminium detektiert worden als an Yttrium. Außerdem bildet sich diese Zweitphase ausschließlich an den Korngrenzen, was für eine kinetische Begünstigung der Destabilisierung des YAG:Pr-Granats an den Korngrenzen spricht, vor allem an den Korngrenzen, an den mehrere Körner aufeinandertreffen, den sogenannten Zwickeln. An den Korngrenzen herrschen in der Regel veränderte Bedingungen während des Sinterungsprozesses (vgl. Kapitel 1.2), mit einer Destabilisierung bzw. zu eines kinetischen Hemmnisses in der Ausbildung des YAG:Pr-Granats. Die kaltisostatisch nachverdichtete Probe zeigt zwar eindeutig eine bessere transparente Eigenschaft, jedoch sind auch hier Defekte mit dem bloßem Auge beobachtbar (vgl. Abbildung 68). Betrachtet man die dementsprechenden REM- und REM-KL-Bilder wird sichtbar, dass die Defekte ihren Ursprung in den inhomogenen durchschnittlichen Korngrößen des Gefüges haben. Vor allem kleine Körner, die sich zwischen den größeren Körnern befinden, wirken als Streuzentren.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 68:** Links; YAG:Pr-Probe hergestellt durch YAG:Pr-Nanopulver (V 13) uniaxial verdichtet. Rechts; YAG:Pr-Probe hergestellt aus YAG:Pr-Nanopulver uniaxial vorverdichtet und kaltisostatisch nachverdichtet. Beide Proben wurden bei 1800 °C mit einer Haltezeit von 8 Stunden unter Vakuum gesintert.

Die durchschnittliche Korngröße liegt bei der uniaxial gepressten YAG:Pr-Probe bei 3,5 µm gegenüber 5,84 µm der kaltisostatisch nachverdichteten YAG:Pr-Probe. Es wird deutlich, dass im Falle einer kaltisostatischen Nachverdichtung im Durchschnitt größere Korngrößen zu finden sind d.h. zwar findet sich eine inhomogene Korngrößenverteilung in beiden Proben, allerdings ist diese bezogen auf die Korngröße viel stärker ausgeprägt in der uniaxial gepressten Probe. Das Gefüge

## *Ergebnisse und Diskussion*

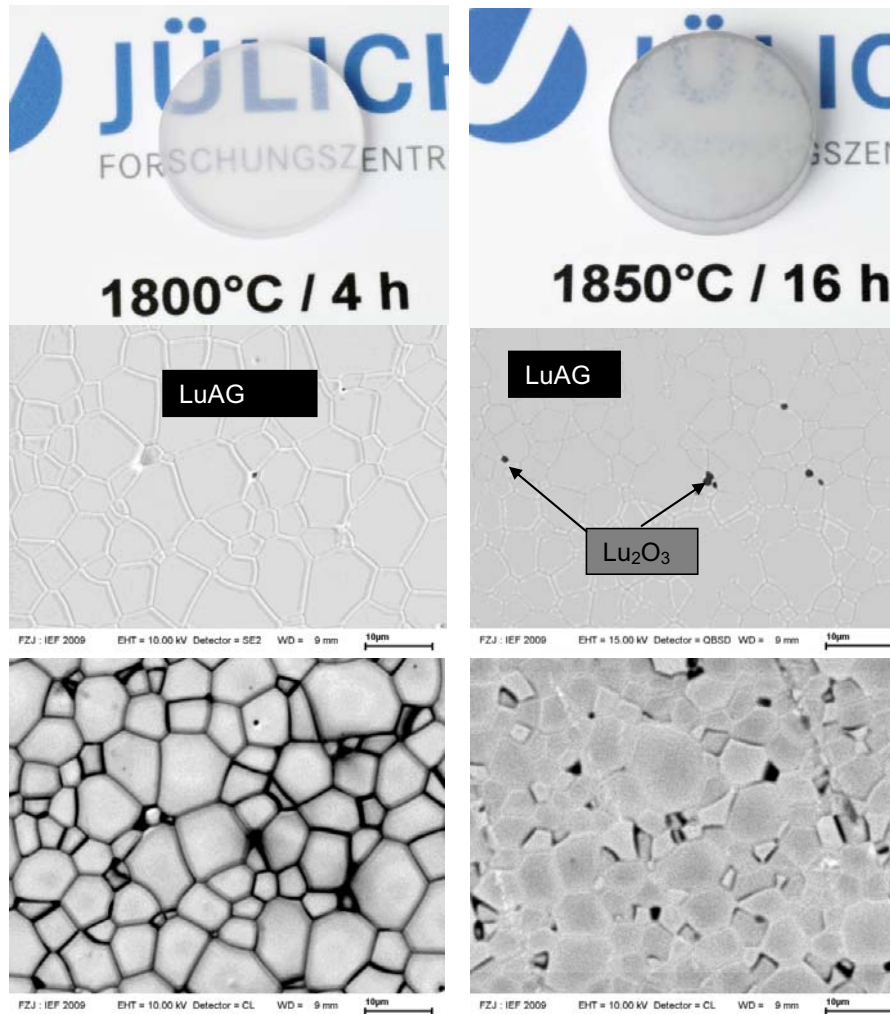
---

ähnelt der kaltisostatisch gepressten Probe nur mit dem Unterschied einer breiteren Korngrößenverteilung was zur Folge hat, dass die transparente Fähigkeit deutlich herabgesetzt wird. Im Endeffekt bedeutet dies, dass eine Keramik mit einer inhomogenen Korngrößenverteilung durchaus transparente Eigenschaften haben kann. Diese sind allerdings dann abhängig von der Korngrößenverteilung. Je größer die inhomogene Korngrößenverteilung desto mehr Streuzentren werden durch die kleineren Körner gebildet und desto weniger transparent ist die Probe.

Die KL-Bilder zeigen auch hier einen Lumineszenzunterschied, der allerdings von der Anregung des  $\text{Pr}^{3+}$ -Ions durch den KL-Elektronenstrahl stammt. Die Unterschiedliche Lumineszenz kann auf eine inhomogene Verteilung oder eine bevorzugte Anordnung der Pr-Ionen im Kristallsystem hinweisen [90, 119, 121].

Die submikrometer-YAG (V 7) und LuAG (V 11)-Versuchsreihe zeigten durchgehend transparente Proben, dessen relative Dichte bei nahezu 99.99 % liegen (vgl. Kapitel 8.3.1).

Der erste optische Eindruck der LuAG-Proben (V 11) zeigt, dass die bei 1800°C mit einer Haltezeit von vier Stunden gesinterte LuAG-Probe einen transparenteren Eindruck hinterlässt im Gegensatz zu der bei 1850 °C gesinterten Probe (siehe Abbildung 69). Die REM-Analyse zeigt einen Unterschied in der durchschnittlichen Korngröße von 6,28  $\mu\text{m}$  (Probe 1800 °C / 4 h) zu 4,19  $\mu\text{m}$  (Probe 1850 °C / 16 h). Mit Rücksichtnahme auf die Sinterbedingungen, die sich vor allem in der Haltezeit unterscheiden, war der dieser Korngrößenunterschied zu erwarten. Die energiedispersive Spektroskopie detektiert in der höher gesinterten Probe neben der Hauptphase (LuAG) eine Nebenphase bestehend aus Luthetiumoxid ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ), d.h. die lange Haltezeit und die höhere Sintertemperatur führt zur Destabilisierung der nach Gleichung XI-XIV gebildeten LuAG-Phase



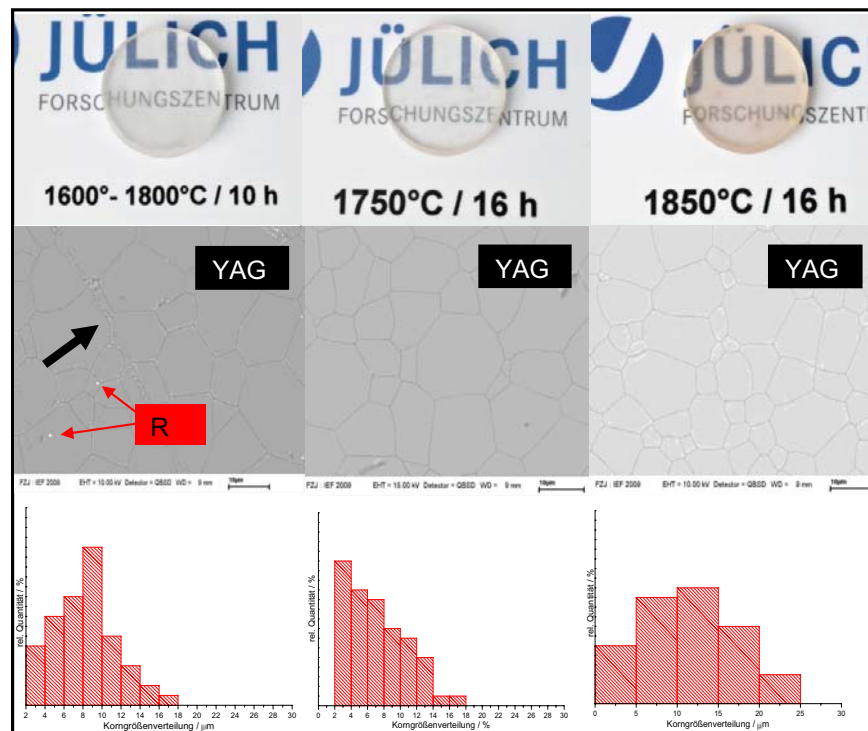
**Abbildung 69 links: , LuAG-Probe (V 11) gesintert bei 1800 °C mit einer Haltezeit von 4 Stunden, zusätzliches REM-bzw. REM-KL-Bild des Gefüges der Probe. Rechts; LuAG-Probe gesintert bei 1850 °C für 16 Stunden, zusätzliches REM- bzw. REM-KL-Bild des Gefüges der Probe. Beide Proben wurden unter Vakuumatmosphäre gesintert.**

Die Anwesenheit einer Nebenphase wirkt sich negativ auf das Gefüge aus. Zumal es sich bei Luthetiumoxid allerdings um ein kubisches System handelt, genau wie LuAG, sollten die Auswirkungen auf die Transparenzfähigkeit des Materials nicht allzu groß sein. Da es sich nach der Analyse der REM-Bilder um eine geringe Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Menge handelt und diese sich ausschließlich an Korngrenzen ausbildet, so kann davon ausgegangen werden, dass mit erhöhter Sinter Temperatur und Haltezeit an den Korngrenzen, an denen wie i.A. bekannt, andere Vorraussetzungen herrschen (vgl. Kapitel 1.2), die LuAG-Phase destabilisiert wird und es dadurch bedingt zur

## Ergebnisse und Diskussion

Ausbildung von Streuzentren d.h. Streuung verursacht durch räumliche Defekte im Gitter, in Form von  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Partikeln kommt.

Neben der klassischen Ein-Stufen-Sinterung (ESS, eine feste Sinter Temperatur für eine bestimmte Haltezeit) wurde auch eine Zwei-Stufen-Sinterung (ZSS) durchgeführt. Hierbei wurde die maximale Sinter Temperatur auf  $1800^\circ\text{C}$  nur für 5 Minuten gehalten danach erfolgte eine Abkühlung auf  $1600^\circ\text{C}$  mit einer Haltezeit von 10 Stunden. Ziel der ZSS ist es durch den kurzen Energieüberschuß das Schließen weiterer Restporosität mit Hilfe der kinetisch kontrollierten Korngrenzendiffusion im System zu verbessern und damit eine höhere Enddichte zu erreichen [122]. Anhand der Versuchreihe 7 wurde eine Studie begonnen, die die möglichen Vor- und Nachteile einer ESS und ZSS untersuchen sollte.



**Abbildung 70: Vergleich der YAG-Proben gesintert der Versuchreihe 7 unter verschiedenen Bedingungen. Alle Proben wurden unter Vakuum gesintert. R = Reste der Politurpaste.**

Die aus Versuchsreihe 7 hergestellten, transparenten YAG-Proben aus dem Submikrometer-YAG-Pulver zeigen unterschiedliche Qualitäten (vgl. Abbildung 70). Die nach ZSS gesinterte YAG-Probe zeigt eine durchschnittliche Korngröße von  $5,22\ \mu\text{m}$ . Sichtbar werden vor allem Defekte die sich längs der Proben befinden (siehe

## *Ergebnisse und Diskussion*

---

Abbildung 70 schwarzer Pfeil). Diese Defekte können als Schleifdefekte vernachlässigt werden. Mit Hilfe der EDX-Analyse wird explizit sichtbar, dass neben der Granathauptphase auch eine geringe Verunreinigung an Kalzium vorhanden ist, die sich eigentlich nicht negativ auf die Transparenz der Probe auswirken dürfte [123]. Auch ein geringer Anteil an Politurdiamantenpaste konnte detektiert werden (siehe Abbildung 70 R-Markierung). Bei der klassischen Sinterung (ESS) zeigt sich, dass die durchschnittliche Korngröße mit Temperaturerhöhung niedriger wird ( $1750^{\circ}\text{C} = 9,32\text{ }\mu\text{m}$  zu  $1850^{\circ}\text{C} = 7,25\text{ }\mu\text{m}$ ). Zwar wird ein Kornwachstum beobachtet, allerdings bilden sich bei höherer Sintertemperatur viel mehr kleinere Körner. Genau diese kleineren Körner zeigen eine schwächere Lumineszenz. Dies wird vor allem im REM-KL-Bild der  $1750^{\circ}\text{C}$ -Probe deutlich veranschaulicht. Bei der  $1850^{\circ}\text{C}$ -Probe wird eine stark heterogene Lumineszenz registriert. Dabei liegen die nicht lumineszierenden Bereiche auch oft im Inneren der Körner. Zusätzlich wird ein geringer Siliziumanteil in den nicht lumineszierenden Bereich der Probe detektiert.

Die  $1850^{\circ}\text{C}$ -Probe zeigt zusätzlich eine leichte Rotfärbung. Eine Röntgenfluoreszenzanalyse konnte keine Kontamination detektieren, weshalb es sich um eine Streuung bedingt durch Streuzentren verursacht durch Gitterdefekte handelt. In der Natur und selbst in der industriellen Herstellung entstehen keine hundertprozentig reinen Materialien. Die lokalen Unregelmäßigkeiten im Gitter werden Punktdefekte genannt. Inhomogenitäten dieser Art erzeugen lokal eine geänderte elektronische Dichteverteilung und somit neue Energieniveaus an der Stelle des Punktdefekts. Viele dieser Defekte sind optisch aktiv. Farbzentren sind nichts anderes als Punktdefekte, die im sichtbaren Spektralbereich Photonen absorbieren und emittieren können. Wegen der breiten Bandlücke im YAG existieren viele unterschiedliche Farbzentren [124].

Nach der thermischen Ätzung der Probe, konnte diese rötliche Färbung nicht mehr beobachtet werden. Die thermische Ätzung findet i.A. immer Hundert Grad unter der angewendeten Sintertemperatur statt (im Gegebenen Fall  $1700^{\circ}\text{C}$ ) mit einer relativ kurzen Haltezeit (30 Minuten). Somit waren diese Bedingungen ausreichend, um eine Umformung der Gitterdefekte bzw. Punktdefekte die für die Rotfärbung verantwortlich waren zu eliminieren.

### 8.2.6 Press- und Sinterversuche der gelieferten Projektpartner-Pulver

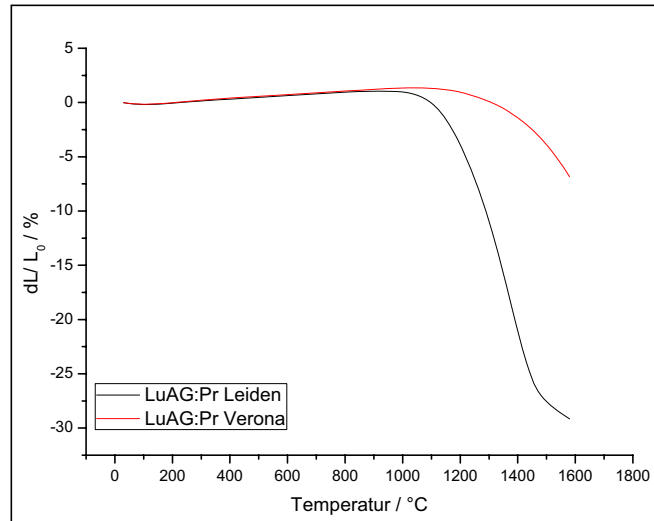
Die Projektpartner, die Universität Verona sowie die Universität Leiden, sendeten Pulver der favorisierten Szintillatormaterialien (Tabelle 17). Die Pulver wurden über die Co-Präzipitationsmethode hergestellt. Im Mittelpunkt des Interesses standen hier vor allem LuAG:Pr mit 2 Gew.-% Praseodym. Dieses Pulver wurde als Nanopulver von beiden oben erwähnten Universitäten geliefert. Daneben lieferte die Universität Leiden mit Luthetiumphosphat-Nanopulver erstmals einen Szintillatormaterialkandidaten mit nicht-kubischem Kristallsystem. Dieses Material besitzt keinerlei Ähnlichkeiten mit den bisher behandelten Keramiken und damit musste eine ganz andere Strategie entwickelt werden, um Verdichtung bzw. Transparenz zu erreichen.

**Tabelle 17: Übersicht der vom Projektpartner gelieferten Pulver.**

Summenformel	Projektpartner	Elementaranalyse
$\text{Lu}_{2,98}\text{Pr}_{0,02}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Universität Leiden	$\text{Lu}_{3,26}\text{Al}_{4,75}\text{Pr}_{0,03}$
$\text{Lu}_{2,98}\text{Pr}_{0,02}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Universität Verona	$\text{Lu}_{3,25}\text{Al}_{4,72}\text{Pr}_{0,03}$
$\text{Lu}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$	Universität Leiden	$\text{Lu}_{1,01}\text{P}_{0,98}\text{Pr}_{0,007}$

#### 8.2.6.2 Luthetium-Aluminium-Granat (LuAG)

Die gelieferten LuAG:Pr-Pulver wurden analog zu den selbst synthetisierten LuAG-Pulvern behandelt, d.h. es erfolgte eine Naßmahlung als Homogenisierungsmaßnahme unter Zugabe von 1 Gew.-% PVA als Binder und 0-1.5 Gew.-% TEOS als Sinterhilfsmittel. Die relative Gründichte der uniaxial gepressten Pulver (Pressdruck 200 MPa) lag zwischen 30-38 %, auch hier konnte mit Hilfe der kaltisostatischen Pressmethode die relative Gründichte um 5-8 % erhöht werden. Sinterung erfolgte im Temperaturbereich von 1750-1850 °C unter Vakuum. Beide Pulver wurden als Nanopulver zugeschickt, allerdings zeigten sich schon nach den ersten Sinterexperimenten deutliche Unterschiede in ihrem Sinterverhalten und in ihrer Schrumpfrate (vgl. Abbildung 72). Auch eine Oberflächenbestimmung der Pulver deutete auf dieses beobachtete Verhalten. Während das Pulver aus Leiden eine Oberfläche von 99 m<sup>2</sup> / g ergab, zeigte sich für das Pulver aus Verona nur ein Drittel dieses Wertes (33 m<sup>2</sup> / g) nach BET-Analyse.



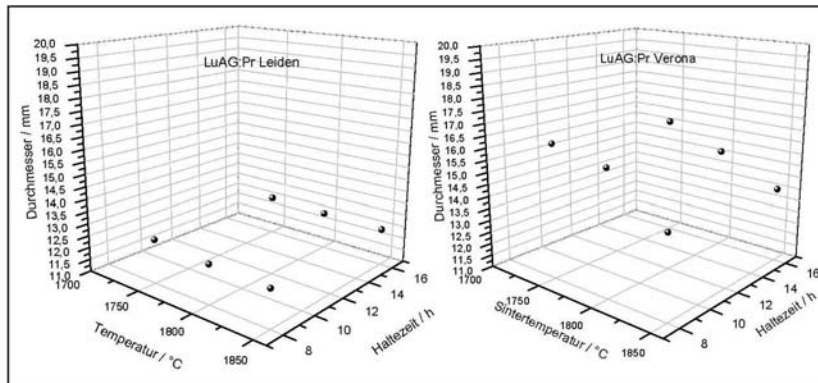
**Abbildung 71: Links; Sinterverhalten der gelieferten LuAG:Pr-Pulver**

Das Sinterverhalten der LuAG:Pr-Pulver unterscheidet sich sowohl im Sinterbeginn (LuAG:Pr Universität Leiden ~ 1000 °C; LuAG:Pr Universität Verona ~ 1200 °C) als auch in der anschließenden Verdichtung (vgl. Abbildung 72).

Abbildung 72 rechts zeigt das jeweilige Schrumpfverhalten der gesinterten LuAG:Pr-Pulverproben. Deutlich erkennbar ist der Unterschied zwischen den beiden als Nanopulver deklarierten Proben. Wie bereits in vorherigen Kapiteln (siehe Kapitel 8.2.5) beobachtet, zeigen Nanopulver aufgrund ihrer großen Oberfläche mehr Aktivität beim Sintern und daraus resultiert eine stärkere Schrumpfung. Dieser Effekt ist bei der Sinterreihe des LuAG:Pr-Pulvers aus Leiden wieder erkennbar, allerdings zeigt das Pulver aus Verona nicht diese Eigenschaft, vielmehr ähnelt es von seinen Eigenschaften den fein homogenisierten Sub-Mikropulverreihen (V 9) aus Kapitel 8.2.5.

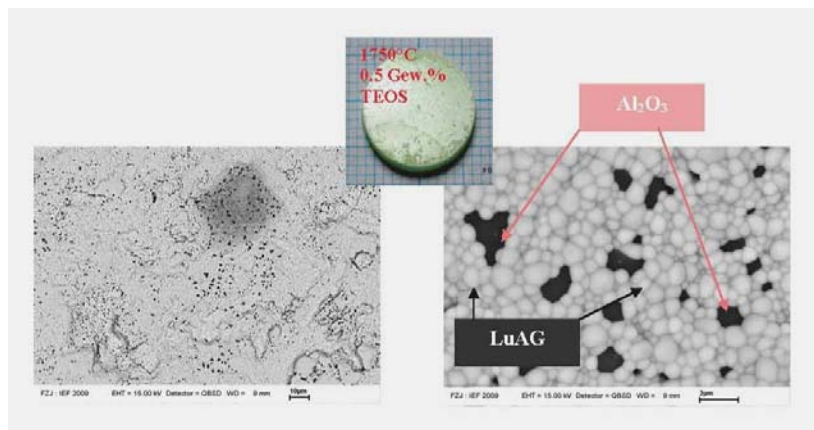


## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 72:** Schrumpfverhalten der gelieferten LuAG:Pr-Proben in Relation zur Sintertemperatur und Haltezeit.

Trotzdem zeigen die Pulver keine transparenten bzw. transluzenten Eigenschaften. Zur weiteren Aufklärung wurde die Mikrostruktur mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops untersucht.

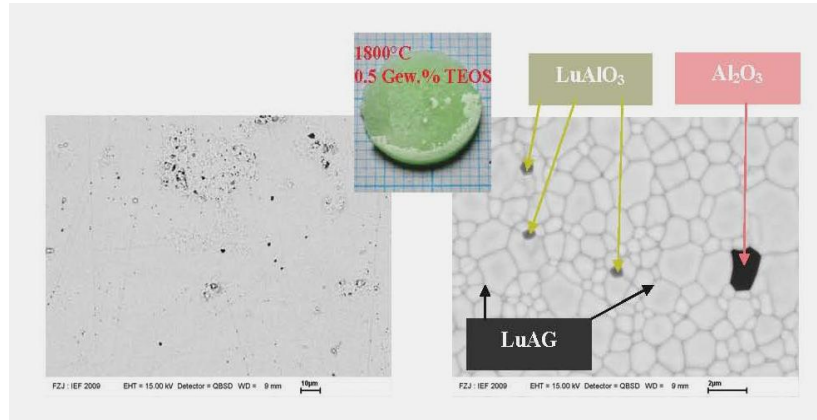


**Abbildung 73:** REM-Analyse der LuAG:Pr Probe aus dem gelieferten Pulver der Universität Leiden. Die Probe wurde bei 1750 °C für 8 h unter Vakuum gesintert. Die Phasenanalyse erfolgte über energiedispersive Röntgenspektroskopie.

Die Mikrostrukturanalyse der in Abbildung 74 dargestellten Probe zeigt, dass sich nach dem Sintern ein zweiphasiges System bildet. Auf dem ersten Blick vermutet man die schwarze Phase als Poren, das sekundäre Elektronenbild zeigt allerdings eindeutig, dass es sich um eine Materialphase handelt. Während die Hauptphase das gewünschte LuAG bildet, scheiden sich immer wieder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel aus. Deutlich erkennbar ist auch, dass die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner im Durchschnitt deutlich größer

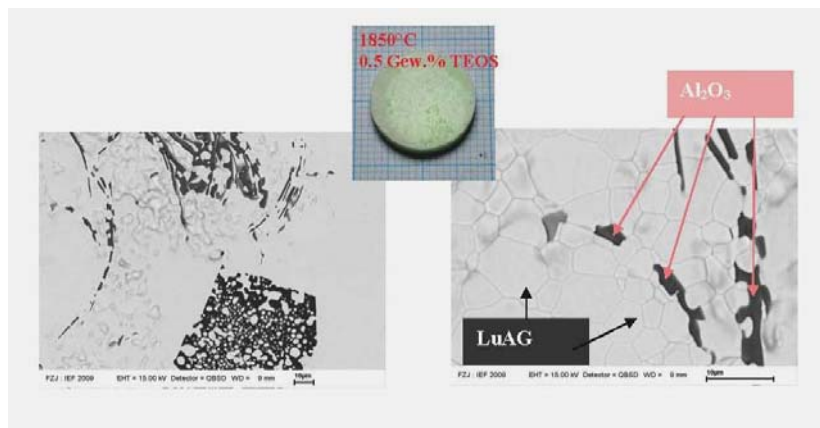
## Ergebnisse und Diskussion

(1,2-1,5  $\mu\text{m}$ ) sind als die LuAG-Körner 0,5 - 0,8  $\mu\text{m}$ ). Bei einer Erhöhung der Sinter Temperatur



**Abbildung 74:** REM-Analyse der LuAG:Pr-Probe aus dem gelieferten Pulver der Universität Leiden. Die Probe wurde bei 1800°C für 8 h unter Vakuum gesintert. Die Phasenanalyse erfolgte über energiedispersive Röntgenspektroskopie.

wird auch eine Mehrphasigkeit sichtbar, allerdings nicht so homogen verteilt wie in der Probe zuvor (siehe Abbildung 74). Bei weiterer Vergrößerung können drei unterschiedliche Phasen unterschieden werden. Analog zu Abbildung 74 können die weiße Phase als LuAG und die schwarze Phase als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  über energiedispersive Röntgenspektroskopie identifiziert werden. Zusätzlich wird eine graue Phase ausschließlich an Korngrenzenecken lokalisiert die als perowskitische Phase  $\text{LuAlO}_3$  identifiziert werden kann.



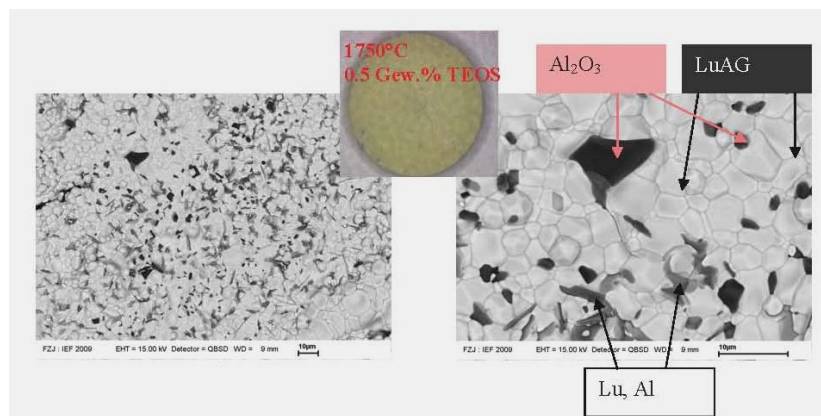
**Abbildung 75:** REM-Analyse der LuAG:Pr-Probe aus dem gelieferten Pulver der Universität Leiden. Die Probe wurde bei 1850°C für 8 h unter Vakuum gesintert. Die Phasenanalyse erfolgte über energiedispersive Röntgenspektroskopie.

## Ergebnisse und Diskussion

Auch die bei 1850 °C gesinterte Probe erweist sich als zweiphasig (vgl. Abbildung 74). Deutlich sichtbar ist hier die partielle Abgrenzung des Aluminiumoxids, außerdem liegen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen immer im Bereich der kleineren LuAG-Körner. An den Korngrenzen der LuAG-Körner zeigt sich eine leicht graue Phasen. Hierbei handelt es sich um eine mit Magnesium kontaminierte LuAG-Phase.

Auch die gesinterten LuAG:Pr-Proben aus dem gelieferten Pulver der Universität Verona verhalten sich analog.

Abbildung 77 zeigt bei der Rasterelektronenmikroskopuntersuchung drei verschiedene Phasen, die homogen über die ganze Probe verteilt sind. Dabei bildet  $\text{Al}_2\text{O}_3$  analog zu den vorher besprochenen Proben (schwarzer Materialkontrast). Bei der weißen Phase, die die Matrix der Probe bildet, handelt es sich um LuAG. Zusätzlich wird eine gräuliche Phase sichtbar. Die energiedispersive Spektroskopie weist Luthetium und Aluminium nach, allerdings kann das Atomverhältnis keiner bekannten Phase aus dem System  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden.

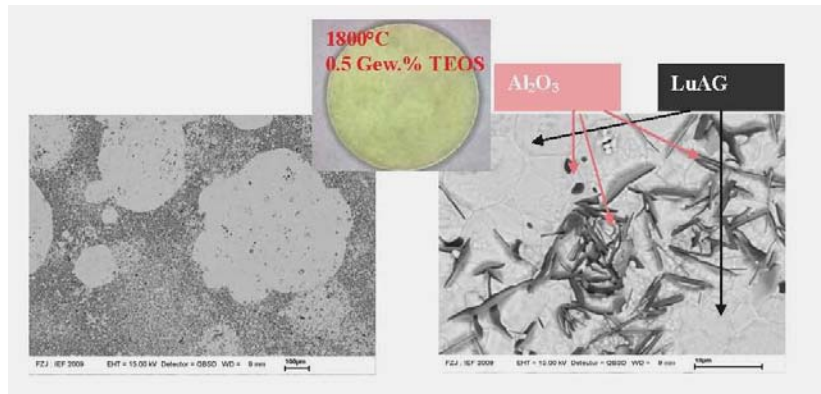


**Abbildung 76: REM-Analyse der LuAG:Pr-Probe aus dem gelieferten Pulver der Universität Verona. Die Probe wurde bei 1750°C für 8 h unter Vakuum gesintert. Die Phasenanalyse erfolgte über energiedispersive Röntgenspektroskopie.**

Die dargestellten REM-Bilder der Probe aus Abbildung 76 zeigen ebenfalls Mehrphasigkeit. Aus dem Übersichtsbild wird deutlich, dass die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase sich lokalisiert abscheidet. Zwar sind auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner in der gesamten Probe zu finden, aber eben auch deutlich abgeschieden. Bei größerer Auflösung wird sichtbar, dass sich die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase in nadelförmigen Formen in der Probe abscheidet. Ebenfalls beobachtbar ist der feine Farbunterschied. Nicht alle Nadelformen haben eine schwarze Farbe, hier gilt es mehrere Graustufen bis hin zur schwarzen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase zu unterscheiden. Dieser Farbkontrast wird durch eine Magnesiumkontamination

## Ergebnisse und Diskussion

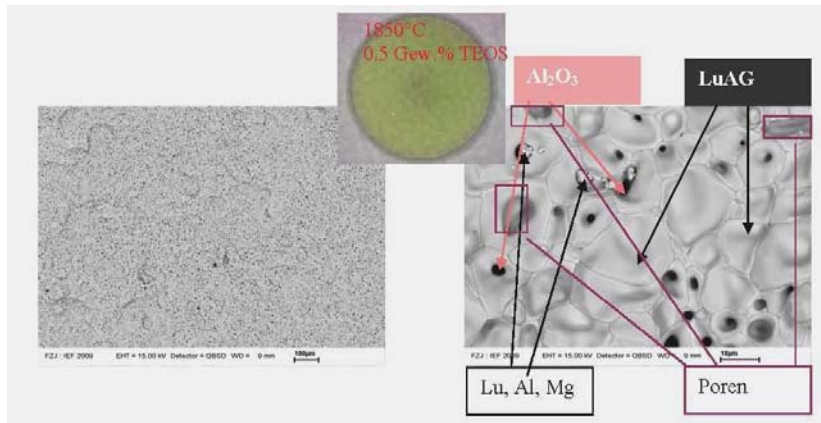
ausgelöst. Die Erhöhung der Sintertemperatur führt zu einem Korngrößenwachstum in der weißen LuAG-Phase.



**Abbildung 77: REM-Analyse der LuAG:Pr-Probe aus dem gelieferten Pulver der Universität Verona. Die Probe wurde bei 1800°C für 8 h unter Vakuum gesintert. Die Phasenanalyse erfolgte über energiedispersive Röntgenspektroskopie.**

Abbildung 78 zeigt eine der bei 1750 °C gesinterten Probe ähnlichen Phasenzusammensetzung. Neben der weißen LuAG-Phase als Matrix, ist die schwarze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase sehr fein und homogen über die ganze Probe verteilt. Das sekundäre Elektronenbild identifiziert die grauen Phasen als Poren, womit es sich bei der bei 1850 °C gesinterte Proben um die einzige Probe mit einer geringen Restporosität handelt. Zusätzlich wird eine unregelmäßig weiße Phase beobachtet, bei der es sich erneut um ein Luthetium- und Aluminiumatomverhältnis handelt, das nicht aus dem  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System bekannt ist. Zusätzlich kann eine geringe Magnesium-Kontamination beobachtet werden.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 78: REM-Analyse der LuAG:Pr-Probe aus dem gelieferten Pulver der Universität Verona. Die Probe wurde bei 1850°C für 8 h unter Vakuum gesintert. Die Phasenanalyse erfolgte über energiedispersive Röntgenspektroskopie.**

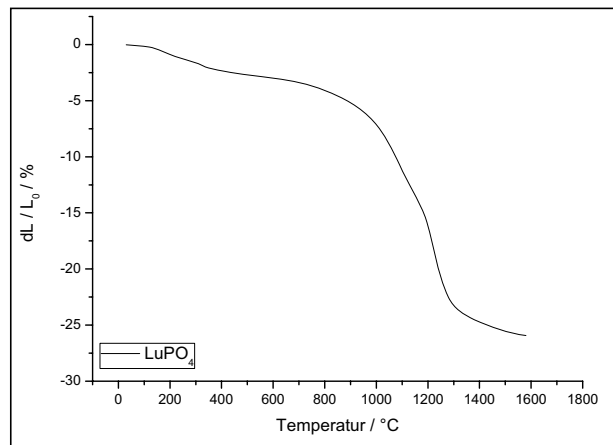
Zusammenfassend lässt sich analysieren, dass die fehlende Transparenz ihre Ursachen in der Ausbildung von Nebenphasen und in der Korngrößenverteilung hat. Das Korngrößenwachstum ändert sich mit der gewählten Sinter Temperatur. Rückwirkend können anhand der Mikrostrukturanalyse Aussagen über die Eigenschaften der jeweiligen Pulver getroffen werden. Die Korngrößenanalyse nach dem Sintern beweist, dass es sich bei dem LuAG:Pr-Pulver der Universität Leiden tatsächlich um Nanopulver handelt. Denn schon bei der niedrigsten Temperatur wird eine relative Dichte von annähernd 99.99 % erreicht. Enge Korngrößenverteilung führten zu keinem abnormalen Korngrößenwachstum und zu einem homogenen Gefüge. Dagegen ist bekannt, dass keine und auch weiche Agglomerate zu einer hohen Sinterdichte und einem eingeschränkten Korngrenzenwachstum führen. Letzteres ist in der Mikrostrukturanalyse der LuAG:Pr-Proben der Universität Leiden (vgl. Abbildung 74-76) nicht festzustellen. Zwar haben alle gesinterten Proben eine relative Dichte ~ 99.99 % (vgl. Abbildung 77) und die Körner sind homogen verteilt, haben aber alle eine durchschnittliche Größe, die zur Bildung von vielen Korngrenzen führt. Damit ist neben der Mehrphasigkeit auch die Brechung des Lichts an den stark ausgeprägt vorhandenen Korngrenzen mit ein Grund für die mangelnde Transparenz der Probe. Die aus dem LuAG:Pr-Pulver von der Universität Verona gesinterten Proben erweisen sich im Vergleich zu den Leidener LuAG:Pr-Pulver gesinterten Proben als Nanopulver geringerer Qualität. Indizien dafür sind neben der schlechteren relativen Dichte der Proben, auch die Korngrößenverteilung, die deutlich über den Werten der zuvor beschriebenen Versuchreihe (siehe V9 Kapitel

## *Ergebnisse und Diskussion*

8.2.5) liegt. Auch zeigt die bei 1850 °C gesinterte Probe eine Restporosität von 3,21 % während keine andere Probe eine Restporosität zeigt. Sichtbar wird auch mit steigender Temperatur ein abnormales Korngrößenwachstum, was auf eine weite Korngrößenverteilung im Pulver spricht. Die Versuchsreihe aus den LuAG:Pr-Pulvern der Universität Verona hat als Hauptursachen für die fehlende Transparenz neben der Inhomogenität der Korngrößenverteilung, analog zu der Versuchsreihe der LuAG:Pr-Pulver der Universität Leiden, auch in der Mehrphasigkeit der Proben.

### 8.2.6.3 Luthetiumphosphat

Vor dem Beginn der Sinterversuche wurde das Sinterverhalten des  $\text{LuPO}_4$  studiert. Abbildung 80 zeigt die Sinterkurve des  $\text{LuPO}_4$ . Übereinstimmend mit Publikationen bezüglich des Sinterverhaltens von Seltenerdtriphosphaten beginnt die Sinterung bei  $\sim 1000^\circ\text{C}$ , ab  $1400^\circ\text{C}$  nimmt die Verdichtung stark zu [125].

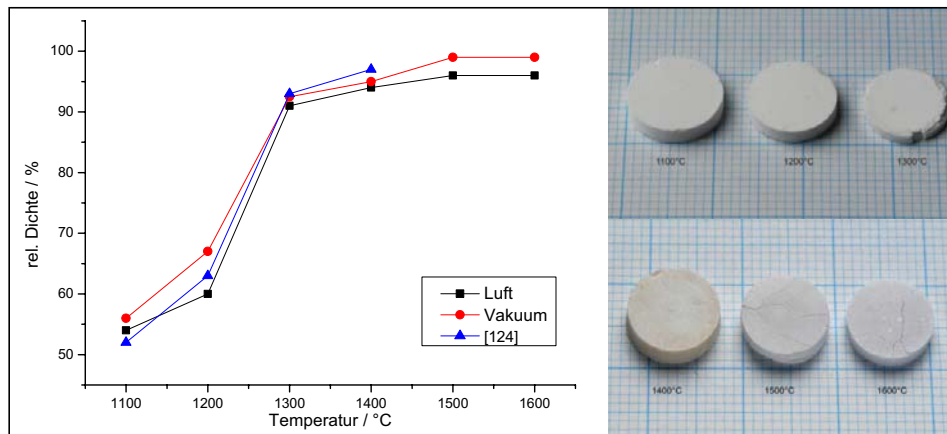


**Abbildung 79: Sinterverhalten des  $\text{LuPO}_4$ .**

Klassische Sinterreihen wurden somit in einem Temperaturbereich von  $1100\text{--}1600^\circ\text{C}$  unter Luftatmosphäre und im Vakuum durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte ebenfalls klassisch d.h. das Pulver wurde durch Naßmahlung homogenisiert, hierbei wurde 1 Gew.-% PVA als Binder hinzugegeben, danach wurde das Pulver uniaxial mit einem Pressdruck von 200 MPa zu einem Grünkörper gepresst. Die Pulver

## Ergebnisse und Diskussion

wurden bei 900 °C für 2 Stunden kalziniert. Die Relative Gründichte der Proben lag zwischen 30-35 %, auch hier ergab sich die Möglichkeit durch kaltisostatisches Pressen, die relative Gründichte um 3-5 % zu erhöhen.



**Abbildung 80, links; relative Enddichte der gesinterten  $\text{LuPO}_4$ -Proben im Vergleich. Rechts: luftgesinterte  $\text{LuPO}_4$ -Proben bei angegebenen Sinter temperaturen mit einer Haltezeit von 8 Stunden und einer Heizrate von 5 K/min.**

Abbildung 80 links vergleicht die relativen Dichten der gesinterten  $\text{LuPO}_4$ -Proben. Hierbei wird deutlich, dass die Vakuumgesinterten Proben eine geringfügig höhere relative Dichte im Gegensatz zu den luftgesinterten Proben besitzen. Vielmehr wird deutlich, dass die relative Dichten der durchgeführten Sinterreihen mit den Literaturwerten vergleichbar sind [125].

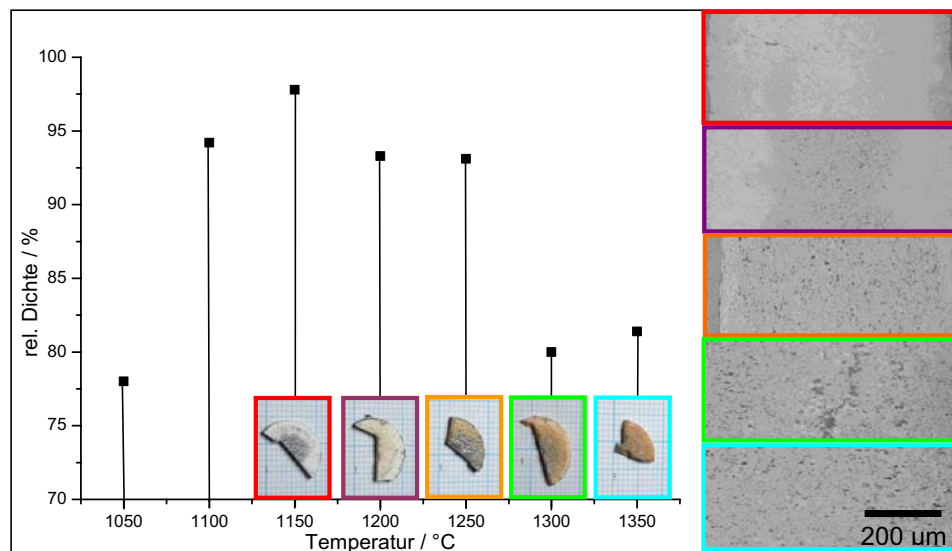
Aus Abbildung 80 rechts wird eine deutliche Schrumpfung der Proben mit steigender Sinter temperature deutlich. Das Anfangs diskutierte Sinterverhalten von Luthetiumphosphat spiegelt sich hier wieder. Deutlich sichtbar sind Mikrorisse ab einer Sinter temperature von 1500°C, was für eine Übersinterung der Proben oder auch auf eine Inhomogenität der Proben hinweisen kann. Lichtmikroskopbilder der in Abbildung 80 rechts gezeigten Proben zeigen Inhomogenität und vorhandene Porosität. Letztendlich führen weder Luft- noch Vakuumsinterung zu transparenten bzw. transluzenten Proben. Aufgrund des niedrigeren Sinterbeginns von  $\approx 1000^\circ\text{C}$  wurde versucht mit Hilfe der Heißpresse transparente  $\text{LuPO}_4$ -Proben herzustellen.

Die  $\text{LuPO}_4$ -Heipressserie wurde im Temperaturbereich 1150-1350°C in 50°C-Schritten unter Vakuum durchgeführt. Das Temperaturprogramm wurde mit dem maximal zum Probendurchmesser (13 mm) korrelierenden Druck ca. 72 MPa durchgeführt, wobei zum homogenen Druckaufbau eine stationäre Temperaturphase



## Ergebnisse und Diskussion

bei 600°C eingebaut wurde. Ein gleichzeitiger Ablauf des Temperatur- und Druckaufbaus führt zu einer Inhomogenität des Gefüges und kann zu Mikrorissen der Proben führen.



**Abbildung 81, links: Übersicht der relativen- Enddichten der  $\text{LuPO}_4$ -Heißpressserie. Rechts: die entsprechende Querschliffaufnahmen der Sinterproben am Lichtmikroskop.**

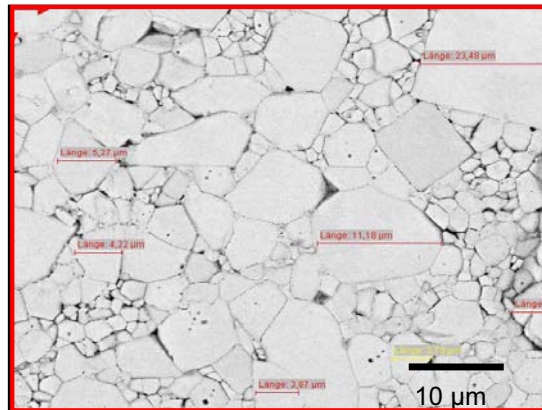
Abbildung 81 zeigt die heißgepressten Proben bei 1150-1350°C und deren Querschliffe. Die Versuchsserie zeigt, dass im Gegensatz zur konventionellen Sinterung die Drucksinterung mit steigender Temperatur zu mehr Porosität führt und damit zu einer geringeren relativen Enddichte. Vergleicht man beispielsweise die Probe bei 1150°C mit der nächsthöheren, so erkennt man neben der geringeren relativen Enddichte auch, dass im Querschliff der Probe 1200°C eine innere Porosität auftritt, die sich bei weiterer Erhöhung der Temperatur über die ganze Probe ausweitet. Letztendlich führt auch die Möglichkeit einer Heißpressung nicht zu einer transparenten Probe. Analog zur konventionellen Sinterung unter Luftatmosphäre und Vakuum zeigen die Heißpressversuche bei Temperaturen >1250 °C hohe Porosität.

Die Verbesserung der Sinteraktivität durch die Zugabe von Lithiumfluorid ( $\text{LiF}$ ) ist bereits literaturbekannt [126]. Somit ergab sich ein neuer Ansatz. Dem  $\text{LuPO}_4$ -Pulver wurden 1 Gew.-%  $\text{LiF}$  beigemischt. Die Zugabe von Lithiumfluorid als Sinteradditiv führt zwar zu annähernd 99.99 % relative Dichte, aber. erste Untersuchungen mittels



## Ergebnisse und Diskussion

REM Analyse zeigt, dass der Grund für die nicht-transparent in der Mikrostruktur liegt.



**Abbildung 82:** REM-Bild der bei 1150 °C für 1 h heißgepressten  $\text{LuPO}_4$ -Probe plus 1 Gew.-% LiF.

Abbildung 82 zeigt die Mikrostruktur der bei 1150°C heißgepressten  $\text{LuPO}_4$ -Probe der zuvor 1 Gew.-% LiF beigemischt wurde. Die Verteilung zwischen großen Körnern und kleinen wird deutlich sichtbar. Zwar wirken große Korngrößen förderlich für die Transparenz, aber durch das gleichzeitige Vorhandensein von vielen kleinen Körnern und damit von vielen Korngrenzen kommt es zu einer für ein nicht-kubisches System typischen Doppelbrechung und damit zu der nicht transparenten Eigenschaft der Probe.

## 8.3 Optische Eigenschaften transparenter Keramik

### 8.3.1 Allgemein

Von besonderem Interesse ist die Transmissionsfähigkeit bzw. Durchlassung von Strahlung der hergestellten transparenten Keramiken. Anhand der Transmissionswerte, kann zwischen den transparenten Proben ein Qualitätsunterschied ermittelt werden. Diese Qualifizierung führt wiederum zu einer

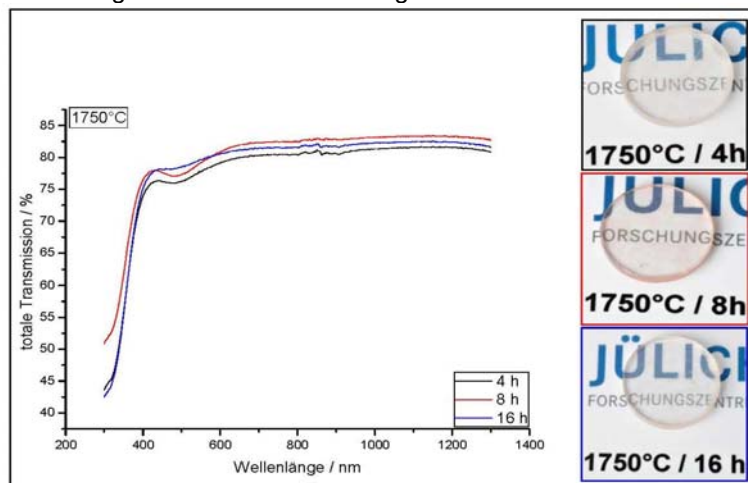
## Ergebnisse und Diskussion

Mikrostrukturuntersuchung, um die Ursache bzw. den Parameter zu finden, der für den qualitativen Unterschied verantwortlich ist.

Transparente YAG- bzw. LuAG-Keramik konnte über Festkörperreaktion mit Hilfe von Submikropulver der Ausgangsoxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  /  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  hergestellt werden (vgl. Kapitel 8.2.5). Die vorliegenden Messergebnisse werden an der Versuchsreihe mit drei Sintertemperaturen / 1750, 1800 und 1850 °C mit jeweils drei Haltezeiten (4, 8 und 16 Stunden) unter Vakuum ermittelt.

### 8.3.1 Yttrium-Aluminium-Granat

Abbildung 83 zeigt das Transmissionsspektrum der bei 1750 °C gesinterten YAG-Proben (V 7). Die drei unterschiedlichen Haltezeiten haben nur wenig Einfluss auf den Transmissionsgrad im hohen Wellenlängenbereich.

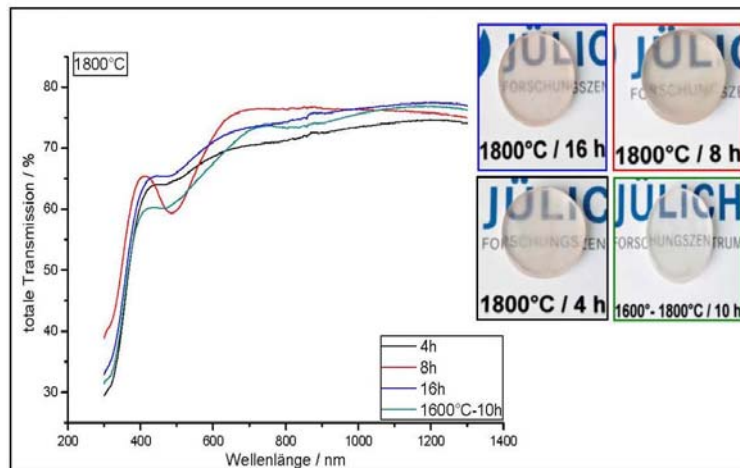


**Abbildung 83:** Spektren der totalen Transmission (unterschiedliche Dicke wurde durch Korrektur berücksichtigt). Submikrometer-YAG-Proben (V 7) wurden bei 1750°C unter Vakuum gesintert und nach Festkörperreaktion hergestellt. Probendicken: 4 h = 2,13 mm, 8 h = 1,71 mm und 16 h = 2,68 mm.

Bei ca. 800 nm wird bei allen drei Proben eine kleine Unstetigkeit sichtbar. Dieser hat seine Ursache im wechseln der Messlinse vom langwelligen zum kurzwelligen Bereich und kann daher für die weitere Auswertung vernachlässigt werden. Die Transmission aller drei Proben lässt ab der Wellenlänge von ca. 400 nm deutlich nach. Der Wellenlängenbereich 100-300 nm ist für die Szintillation von besonderer Bedeutung, vgl. Kapitel 2). [88] In diesem Bereich wird ein Unterschied sichtbar. So

## Ergebnisse und Diskussion

hat die Probe mit 8 Stunden Haltezeit bei 300 nm noch einen Transmissionsgrad von knapp über 50 %, während bei den Proben mit Haltezeiten von 4 und 16 Stunden einen Transmissionsgrad von unter 50 % detektiert werden kann.

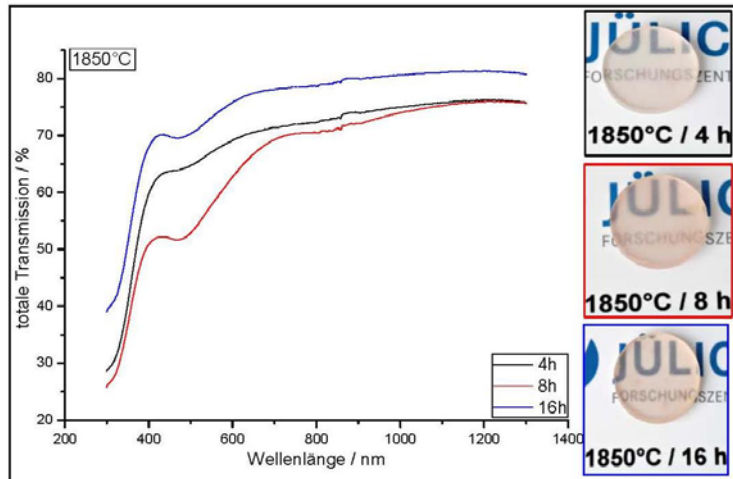


**Abbildung 84:** Spektren der totalen Transmission (unterschiedliche Dicke wurde durch Korrektur berücksichtigt). Submikrometer-YAG-Proben (V 7) wurden bei 1800 °C unter Vakuum gesintert und nach Festkörperreaktion hergestellt. Probendicken: 4 h = 2,27 mm, 8 h = 2,11, 10 h = 2,14 mm und 16 h = 2,00 mm.

Bei Erhöhung der Sintertemperatur um 50 °C auf 1800 °C lässt sich ein Unterschied erkennen. Zwar verläuft die Transmission im langwelligen Bereich (1400-500 nm) bei allen Proben bzw. Kurven nahezu ohne Steigung konstant, dann erfolgt allerdings ein Abfall mit dem Beginn des sichtbaren Lichtspektrums. Dieser Abfall wird vor allem bei den Einstufensinterungen, insbesondere bei der Probe mit einer Haltezeit von 8 Stunden, beobachtet. Die Ursache hierfür liegt in der Bildung von Streu- bzw. Farbzentren. Bei genauerer Betrachtung wird eine leichte Rotfärbung der Proben beobachtet (vgl. Abbildung 84). Die Kurve der Zweistufensinterung, bei der diese rötliche Färbung nicht beobachtet wird, zeigt im Transmissionsspektrum keinen großen Abfall des Transmissionsgrads im sichtbaren Wellenlängenbereich wie z.B. die Probe mit einer Haltezeit von 8 Stunden (Ursache der Rotfärbung siehe Kapitel 8.2.5). Somit kommt es bei rötlich schimmernden YAG-Proben während der Transmissionsmessung zur Absorption im roten Spektralbereich (650-700 nm). Im für die Szintillation wichtigen Wellenlängenbereich, liegen alle vier Proben unter einem Transmissionsgrad von 50%, wobei die Probe mit der Haltezeit von acht Stunden noch den höchsten Wert erreicht. Hier wird deutlich, dass die ZSS in den gewählten

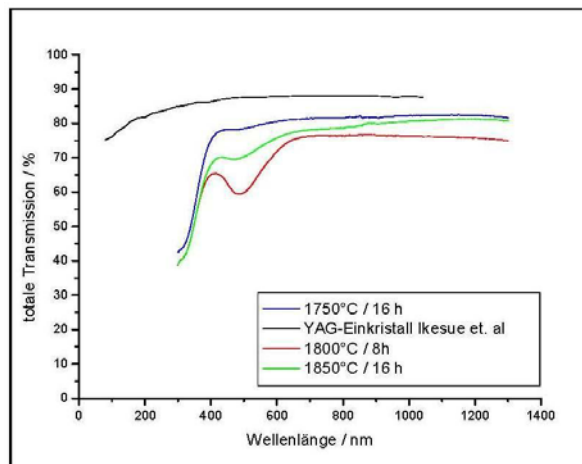
## Ergebnisse und Diskussion

Parametern keinen Vorteil gegenüber den klassischen ESS im Bezug zum Transmissionsgrad besitzt.



**Abbildung 85:** Spektren der totalen Transmission (unterschiedliche Dicke wurde durch Korrektur berücksichtigt). Submikrometer-YAG-Proben (V 7) wurden bei 1850°C unter Vakuum gesintert und nach Festkörperreaktion hergestellt.. Probendicke: 4 h = 2,1 mm, 8 h = 2,1 mm und 16 h = 2,7 mm.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den mit 1850 °C gesinterten Proben in Abbildung 85. Insgesamt liegt der Transmissionsgrad niedriger als bei den bei 1800 °C gesinterten Proben. Auch hier ist eine Reflektion im roten sichtbaren Wellenlängenspektrum erkennbar. Der Transmissionsgrad im kurzwelligen Bereich (200-300 nm) liegt deutlich unter 50 %.



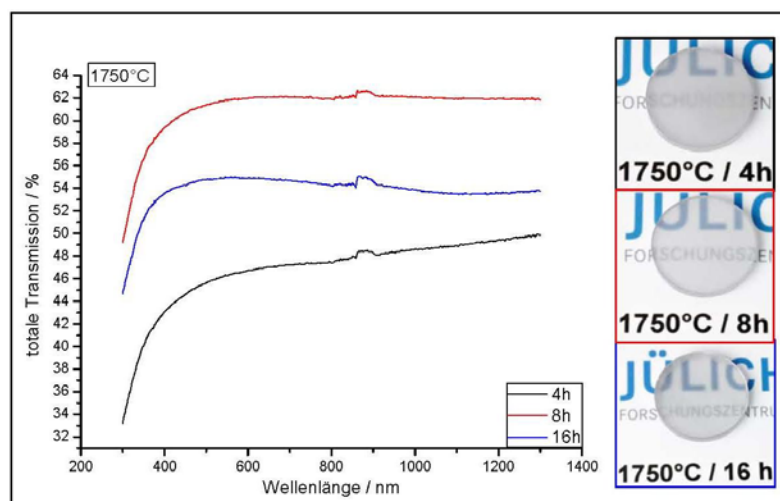
**Abbildung 86:** Spektren der korrigierten totalen Transmission im Vergleich. Die selbst hergestellten YAG-Proben (V 7) mit den besten Transmissionswerten im Vergleich zum YAG-Einkristall und einer von Wen et al. hergestellten Probe (Probendicke = 1,5 mm) [127].

## Ergebnisse und Diskussion

Im Vergleich der hergestellten Proben mit den aus der Literatur bekannten YAG-Einkristall wird deutlich, dass der YAG-Einkristall i. A. einen höheren Transmissionsgrad besitzt (vgl. Abbildung 86) [112, 127]. Während der Transmissionsgrad beim YAG-Einkristall in einem Bereich über 80 % liegt, finden sich die Transmissionsgrade der im Rahmen der Arbeit hergestellten YAG-Proben im Bereich ab 75 % wieder. Diese guten Ergebnisse zeigen, dass die hergestellten polykristallinen YAG-Proben nur ca. 5 % vom jeweiligen Transmissionsfähigkeit des YAG-Einkristalls entfernt liegen.

### 8.3.2 Luthetium-Aluminium-Granat

Auch die Submikropulver-LuAG-Proben (V 9) wurden über Transmissionsmessungen klassifiziert und konform zum vorherigen Kapitel dargestellt.

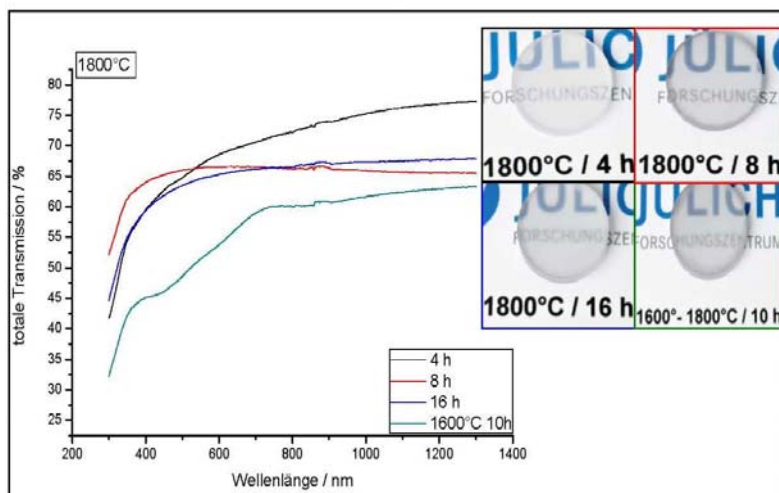


**Abbildung 87:** Spektren der korrigierten totalen Transmission. Submikrometer-LuAG-Proben (V 9) wurden bei 1750°C unter Vakuum gesintert und nach Festkörperreaktion hergestellt. Probendicke: 4 h = 1,71 mm, 8 h = 2,12 mm, 16 h = 1,88 mm.

Wie aus Abbildung 87 offenkundig wird, gibt es bei der Sintertemperatur von 1750 °C einen prägnanten Unterschied zwischen den Transmissionskurven der einzelnen Haltezeiten. Die bei 4 und 16 Stunden gesinterten Proben haben einen explizit niedrigeren Transmissionsgrad als die Probe mit einer Haltezeit von acht Stunden.

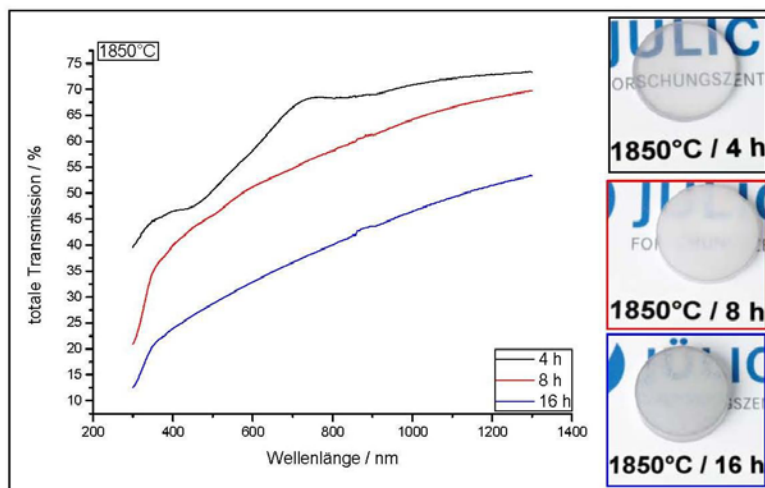
## Ergebnisse und Diskussion

Dies erstreckt sich über das ganze Spektrum. Analog zu den im vorherigen Kapitel besprochenen YAG-Proben liegt der Transmissionsgrad in dem für den Szintillationsprozess relevanten kurzwelligen Bereich (200-400 nm) bei knapp 50 %. Bei Erhöhung der Sintertemperatur um 50 °C auf 1800 °C wird eine erhöhte Transmission beobachtet (vgl. Abbildung 88). Vornehmlich zeigt sich der höhere Transmissionsgrad bei einer Haltezeit von 4 Stunden über den Wellenlängenbereich 550-1400 nm betrachtet. Dagegen besitzt die Probe mit einer Haltezeit von 8 Stunden den höchsten Transmissionsgrad (65%) im relevanten kurzwelligen Bereich. Während die Probe mit einer Haltezeit von 16 h einen nahezu parallelen Verlauf niedrigerer Transmission zur Probe mit Haltezeit vier Stunden zeigt, beobachtet man bei der Probe, die über ZSS hergestellt wurde, eine signifikant niedrigere Transmission gegenüber den drei anderen Proben.



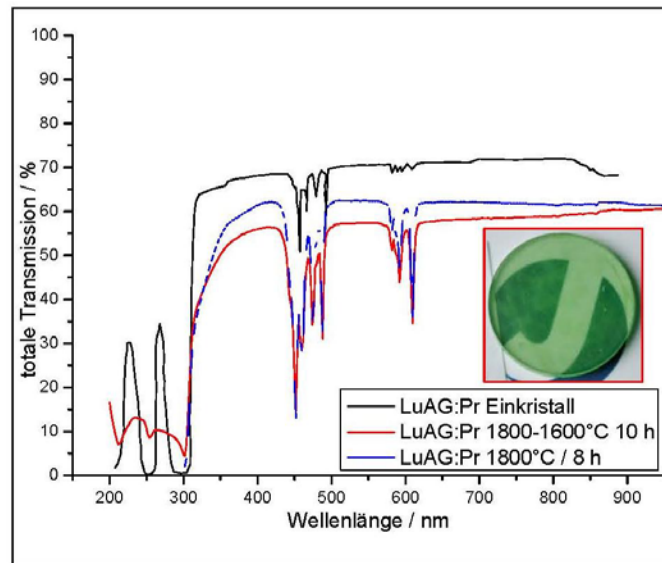
**Abbildung 88:** Spektren der korrigierten totalen Transmission. Submikrometer-LuAG-Proben (V 9) wurden bei 1800°C unter Vakuum gesintert und nach Festkörperreaktion hergestellt. Probendicke: 4 h = 2,06 mm, 8 h = 2,3 mm, 10 h = 1,93 mm, 16 h = 2,22 mm.

Be erneuter Erhöhung der Sintertemperatur um 50 °C auf 1850 °C wird offenkundig, dass bei langer Haltezeit von 16 Stunden deutlich schlechtere Transparenz der Probe auftritt. Es wird eine Trübung im Zentrum der Probe beobachtet (vgl. Abbildung 89). Daraus resultierten die schlechten Transmissionswerte für diese Probe.



**Abbildung 89:** Spektren der korrigierten totalen Transmission. Die Submikrometer-LuAG-Proben (V 9) wurden bei 1850 °C unter Vakuum gesintert und nach Festkörperreaktion hergestellt. Probendicke: 4 h = 1,85 mm, 8 h = 1,47 mm, 16 h = 2,1 mm.

Der relevante Bereich für Szintillation wird mit einem maximalen Transmissionsgrad von 45 % von der Probe mit einer Haltezeit von vier Stunden abgedeckt. Die beiden anderen Proben liegen klar unter diesem Wert. Ein bemerkenswerter Unterschied zu den niedriger gesinterten Proben wird im Verlauf der Transmissionskurve ausgemacht. Derweil die Proben bei 1750 und 1800 °C unabhängig von der Haltezeit im langwelligen Bereich kaum eine Steigung bzw. einen Abfall zeigen (erst ab 500 nm), verlaufen die Transmissionskurven bei 1850 °C steil abfallend korrespondierend mit kleiner werdenden Wellenlängen.



**Abbildung 90: Transmissionsspektren im Vergleich. Die selbst hergestellte LuAG:Pr-Probe (Probendicke = 2,2 mm) im Vergleich zum LuAG:Pr-Einkristall (Probendicke = 5mm) hergestellt nach dem Czochralski Verfahren von Yanagida et al [128].**

Abbildung 90 zeigt den Transmissionsvergleich eines LuAG:Pr-Einkristalls mit LuAG:Pr-Proben die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden. Die Transmissionswerte der hergestellten Keramiken (nach ESS und ZSS siehe Abbildung 91) nähern sich den des LuAG:Pr-Einkristalls von unten. Der Transmissionsgrad im langwelligeren Bereich ( $>300$  nm) liegt mit einem Wert von 69% um 11% niedriger als der des Einkristalls. Die ESS-Probe zeigt gegenüber der ZSS-Probe eine geringfügig verbesserte Transmission (8-10 %).

Da der jeweilige Einkristall als ideales System anzusehen ist und man davon ausgehen kann, keinerlei Lichtbrechung aufgrund kristalliner Eigenschaften zu haben, liegen die Transmissionswerte, die mit den hergestellten polykristallinen Material in einem erstrebenswerten Transmissionsbereich.

Die Absorptionspeaks bei ca. 200-300 nm können der generellen  $\text{Pr}^{3+}$ -f-d Absorption zugeordnet werden [121]. Der vierfingrige Peak im Wellenlängenbereich 450-500 nm und der zweifingrige Peak bei ca. 600 nm werden durch die typische 4f-4f Absorption des vorhandenen  $\text{Pr}^{3+}$ -Ions ausgelöst.



## **9. Zusammenfassung und Ausblick**

### **9.1 Zusammenfassung**

Aufgabe in dieser Arbeit war es, einphasige Pulver der Szintillatormaterialkandidaten YAG und LuAG herzustellen und mit den zusätzlich gelieferten LuAG:Pr und LuPO<sub>4</sub>-Pulvern zu transparenter Keramik zu verarbeiten (vgl. Abbildung 2). Die Synthese einphasiger Pulver erfolgte über vier verschiedene Synthesemethoden (vgl. Kapitel 8.1). Hierbei konnten über alle Syntheserouten einphasige YAG-Pulver verschiedener Qualität synthetisiert werden. Neben der Einphasigkeit lag ein zweites Augenmerk auf der Partikelgröße der hergestellten Pulver. Ziel war es, neben submikroskalige auch nanoskaliges Pulver herzustellen, mit dem Hintergrund transparente Keramik aus nanoskaligen Pulvern herzustellen. Aufgrund der größeren Oberfläche ist eine erhöhte Sinteraktivität und damit eine niedrigere Sintertemperatur notwendig zur Herstellung transparenter Keramik (vgl. Kapitel 5.3.7).

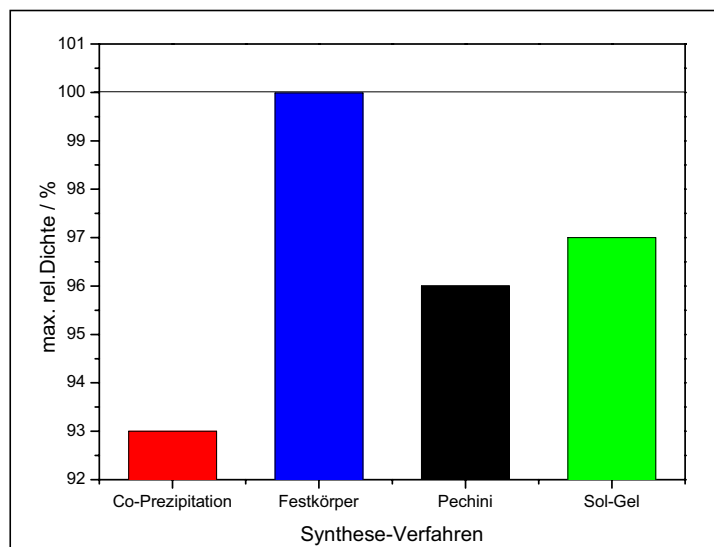
Nanoskalige YAG-Pulver mit hohem Agglomerationsanteil konnten vor allem durch die pH-kontrollierte EDTA-Pechini-Synthese hergestellt werden (vgl. Kapitel 8.1.1). Co-Prezipitationsmethode und Sol-Gel-Verfahren führten zu nanoskaligen Prekursoren, konnten allerdings nicht vollständig in LuAG- bzw. YAG-Nanopulver überführt werden. Bei der Festkörperreaktion konnte auf Nano-Oxidpulver als Startmaterialien zurückgegriffen werden (vgl. Kapitel 8.1.4).

Unmittelbar nach der Synthese erfolgte eine Homogenisierung und Mahlung der jeweiligen Pulver. Dieser Schritt diente auch der Zugabe von Sinteradditiven (TEOS) und Bindern (PVA). Die Formgebung erfolgte über uniaxiales Pressen. Nanoskalige Proben wurden aufgrund der erschwerten Handhabbarkeit bei niedrigem Druck uniaxial gepresst und anschließend kalisostatisch gepresst (vgl. Kapitel 8.2.5). Alternativ wurde die Schlickergußmethode als Formgebung gewählt. Nach thermogravimetrischer Analyse der Pulver erfolgte die Kalzinierung der Grünproben. Hier erwiesen sich 1000°C mit zwei Stunden Haltezeit unter Luftatmosphäre als optimale Kalzinierungstemperatur. Die Sinterung erfolgte über zwei verschiedene Sinterprogramme (Ein-Stufen- und Zwei-Stufen-Sinterung). Aus den Pulvern der Pechini-, Sol-Gel- und Co-Prezipitationssynthese konnten keine transparenten Keramiken hergestellt werden. Zwar zeigten insbesondere die Pechini-

### ***Zusammenfassung und Ausblick***

Pulver erhöhte Sinteraktivität, aber sowohl Submikron-YAG-Pulver als auch die nanoskaligen YAG-Pulver zeigten eine erhöhte Porosität.

Proben aus der Co-Prezipitationsmethode zeigten neben einer erhöhten Porosität zusätzlich Nebenphasenbildung. Auch Pulver aus dem Sol-Gel-Verfahren zeigen nach der Sinterung neben geringer Porosität Nebenphasenbildung ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).



**Abbildung 91: Zusammenfassung der relativen Enddichten nach Syntheseart.**

Abbildung 91 zeigt die maximal erzielten Enddichten der hergestellten YAG-Keramiken, synthetisiert über die verschiedenen Verfahren. Die Pulver der Projektpartner führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Einzig über das Verfahren der Festkörperreaktion konnten transparente Keramiken hergestellt werden. Die Nano-Oxidpulver-YAG-Versuchsreihe (V 8) zeigt bei uniaxialer Vorpressung der Grünproben heterogene Transparenz, die ihre Ursache in der für Nanopulver typischen inhomogenen Festkörperreaktion hat. Mit Hilfe der Kathodolumineszenz lässt sich zusätzlich eine inhomogene Elementverteilung im Korngrenzbereich nachweisen. Erst uniaxiale Verpressung bei niedrigem Druck mit anschließender kaltisostatischer Pressung führte zu einer homogenen Transparenz.

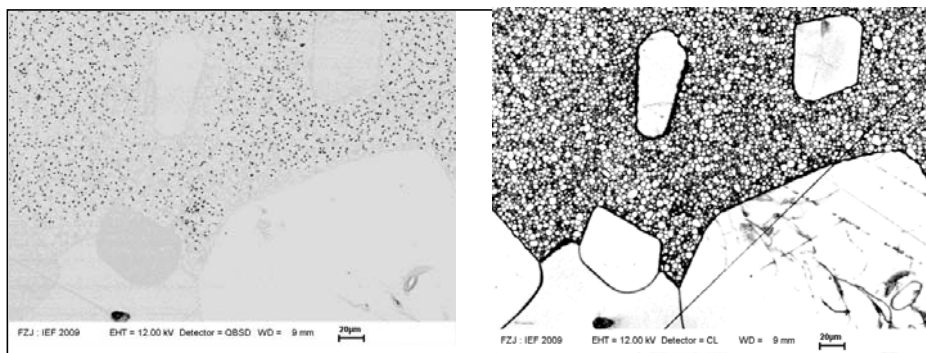
Die Submikrometer-YAG (V 7)- und -LuAG (V 9)-Versuchsreihen zeigten analog zu der nano-YAG-Festkörperversuchsreihe (V 8) bei systematischen Sinterversuchen transparente Eigenschaften, die über Transmissionsmessungen noch weiter

## ***Zusammenfassung und Ausblick***

charakterisiert wurden. Dabei zeigte sich, dass die totale Transmission um 5-10 % im Vergleich mit den jeweiligen Einkristallen geringer ist, was als Erfolg angesehen werden kann (vgl. Abbildung 90).

Die Variation des Sinterprogramms zur eigentlichen Verringerung der Porosität führte zur Zwei-Schritt-Sinterung (ZSS). Trotz der Begünstigung der kinetisch kontrollierten Korngrenzendiffusion konnte keine Verbesserung des Transmissionsgrads festgestellt werden (vgl. Kapitel 5.3.7).

Die entscheidenden Parameter zur Herstellung transparenter Keramiken müssen nach typenspezifischen Kristallsystemen unterschieden werden. Die Transparenz ist, wie aus Kapitel 6.2 bekannt, abhängig von der jeweiligen Anzahl von Streuzentren bzw. Quantität des erfassten, transmittierten Lichts. Im kubischen Kristallsystem kommt es in der Regel aufgrund des isotropen Kristallwachstums kaum zu einer Korngrenzenstreuung, was nicht zu bedeuten hat, dass die Anzahl der vorhandenen Korngrenzen sich nicht auf die Transparenz einer Keramik basierend auf einem kubischen System auswirken würde. Ein Beispiel dafür ist ein diskontinuierliches Riesenkorngrowth. Ein Gefüge bestehend aus einer Aneinanderreihung von Riesenkörnern würde transparente Keramik nach 2. Synthesroute (siehe Abbildung 92) ergeben.



**Abbildung 92: REM-Bild (links) bzw. REM-KL-Bild (rechts) einer gesinterten LuAG-Probe. Gesinterte bei 1850°C mit einer Haltezeit von 8 Stunden unter Vakuumatmosphäre.**

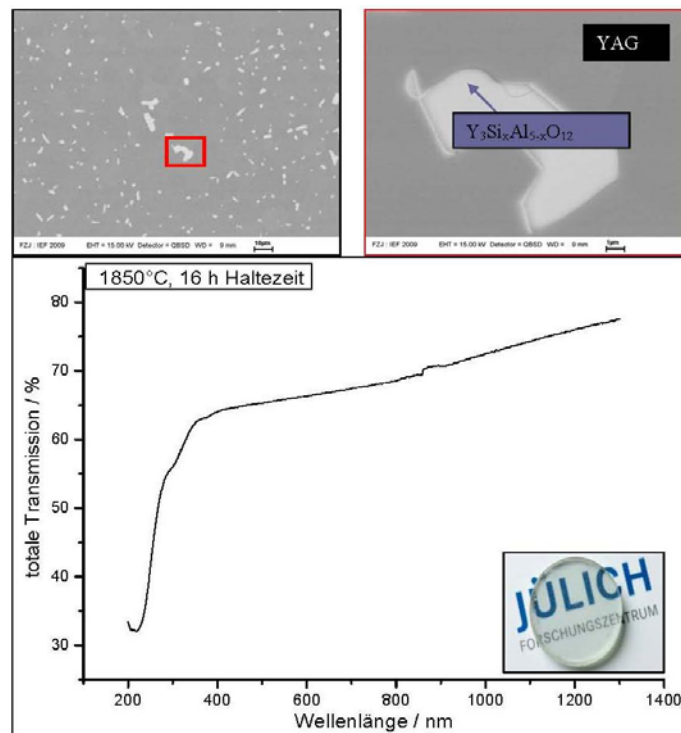
Abbildung 92 zeigt die REM-Aufnahmen einer nicht-transparenten LuAG-Probe nach der Sinterung, bei der Riesenkorngrowth festgestellt werden konnte. Dabei wird die signifikante Beobachtung gemacht, dass sich unmittelbar an den Grenzen der Riesenkörner eine Agglomeration vieler kleiner Körner ansammelt, d.h. der Vorteil, der sich durch die nicht stattfindende Lichtbrechung in den Riesenkörnern ergibt wird

## ***Zusammenfassung und Ausblick***

durch diese Ansammlung von sehr vielen kleinen Körnern und damit einer hohen Anzahl von Korngrenzen und der damit verbundenen Lichtstreuung ausgelöscht.

Wie aus dem Kapitel 8 bereits bekannt, handelt es sich bei der Restporosität ebenfalls um einen relevanten Parameter, ob eine Keramik transparent oder nicht-transparent ist. Poren wirken als Streuzentren (vgl. Kapitel 6.2) und wirken sich daher durch Lichtstreuung negativ auf die transparenten Eigenschaften einer Keramik aus. Die logische Konsequenz daraus wäre, dass eine quantitative Erhöhung der Restporosität in einem Gefüge zwangsläufig zu einer nicht-transparenten Keramik führt.

Auch aufkommende Nebenphasenbildung führten zu einer nicht-transparenten Keramik (vgl. Kapitel 8). Derweil ist auch hier die Art der Nebenphase von signifikanter Bedeutung für die Transparenz einer Keramik, d.h. nicht jedes Vorhandensein einer Nebenphase führt zu einer nicht-Transparenz.



**Abbildung 93: REM - Bilder einer transparenten, mehrphasigen YAG-Probe nach der Sinterung, sowie das jeweilige Transmissionspektrum.**

Abbildung 93 zeigt REM-Bilder einer transparenten, zweiphasigen YAG-Probe. Bei der Probe handelt es sich um eine aus der Versuchserie 7, die allerdings während

---

### ***Zusammenfassung und Ausblick***

---

des Homogenisierungsschritt mit  $\text{SiO}_2$  kontaminiert wurde. Als Matrix bzw. Hauptphase des Gefüges (dunkelgraue Phase) wird die YAG-Phase mittel EDX detektiert. Es zeigt sich eine zweite, weiße Phase, die inhomogen über die ganze Probe verteilt ist. Hier wird neben der Granat-Elementverteilung auch ein Siliziumpeak sichtbar. In Kapitel 5.3.7 wurde bereits die Konsequenz eines  $\text{SiO}_2$  Überschusses im YAG-System, in Form einer  $\text{Al}^{3+}$  /  $\text{Si}^{4+}$ -Substitution im Gittersystem besprochen. Somit könnte es sich bei der Zweitphase um die verzerrte Variante der Hauptphase handeln (vgl. Kapitel 5.3.7). dabei haben beide Phasen aufgrund ähnlicher Konfiguration ähnliche Eigenschaften, es kommt zu einer Transparenz, da beide System kongruent zueinander sind (gleiches Gittersystem, ähnliche Elementzusammensetzung, ähnlicher Brechungsindex, keine Ausbildung von zusätzlichen Korngrenzen aufgrund unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten und Kornform) [129].

Auch das Transmissionsspektrum dargestellt in Abbildung 93 verdeutlicht, das eine gleichartige Zweitphase durchaus zur Transparenz führt. Somit ist die Qualität einer vorzufindenden Transparenz mit drei Parametern verbunden.

1. Restporosität in Abhängigkeit der Porengrößen ( $> 80 \text{ nm}$ )
2. Homogenes Kornwachstum
3. Mehrphasigkeit in Abhängigkeit der Nebenphasen und des Einflusses auf das Gefüge der Keramik

Artverwandte Strukturen (siehe Abbildung 93) nehmen weniger Einfluss auf das Gefüge und den optischen Eigenschaften, als z.B. das Ausbilden einer Aluminiumoxid-Nebenphase parallel zur Granathauptphase.

### **9.2 Ausblick**

Da YAG- und LuAG-Pulver einphasig und in ausreichender Partikelgröße hergestellt werden können, sollten sich zukünftige Arbeiten mit der Verdichtung dieser zu einem kompakten Grünkörper beschäftigen. Insbesondere die Deagglomeration der agglomerierten Nanopulver vor der Formgebung sollte hier im Mittelpunkt stehen. Die Behandlung der zu homogenisierenden Suspension mit Ultraschall könnte eine nützliche Alternative dazu bieten [130]. Heißpressversuche zeigten vergleichbare Ergebnisse wie die normalen Vakuumsinterungen, somit bleibt als einzige Alternative

### ***Zusammenfassung und Ausblick***

---

die heißisostatische Pressung. Hierzu müssen hochschmelzende Silikatglaskapseln (Schmelztemperatur  $\sim 2200^{\circ}\text{C}$ ) für die Proben angefertigt werden.

Die 3. Herstellungsrouten (vgl. Abbildung 2) führte beim YAG:Nd-Sol-Gel-Pulver (V 5) einmalig zu einer transparenten Probe. Explizit sichtbar wird dabei das Korngrößenwachstum (vgl. Abbildung 94).



**Abbildung 94:** YAG:Nd-Probe hergestellt mit Pulver aus dem Sol-Gel-Verfahren (V 5). Sintertemperatur  $1850^{\circ}\text{C}$  mit einer Haltezeit von 8 Stunden unter Vakuum. Das Ergebnis konnte nicht mehr reproduziert werden.

Aufgrund der erhöhten Sinteraktivität ist die in Abbildung 94 dargestellte Probe auf der Molybdänunterlage geschmolzen. Ziel sollte es sein, diesen Ansatz weiterzuentwickeln. Daneben müssten weitere Forschungen im Bereich der Schnellheizversuchsreihe durchgeführt werden. Eine weitere neue Entwicklung könnte auch das heißisostatische Pressen des transparenten YAG-Zwischenstufe aus dem Sol-Gel-Verfahren ergeben. Da in diesem Fall auch keine allzu hohen Sintertemperaturen notwendig wären, könnte Eisen als klassisches HIP-Kapselmateriale eingesetzt werden. Zuvor müsste allerdings der Hauptteil der Organik entfernt werden (Kalzinierung bei  $200\text{-}500^{\circ}\text{C}$ ).

Auch die durch Festkörperreaktion hergestellten transparenten Proben können trotz ihrer niedrigeren Transmissionswerte gegenüber dem jeweiligen Einkristall durch Heißpressen noch einmal endverdichtet (Nachverdichtung geschlossener Poren) werden. Außerdem sollte zum besseren Vergleich die Szintillationsfähigkeiten bzw. Lichtausbeute sowie Abkling- und Aufbauzeit der jeweiligen Proben bestimmt werden. Mit dem Sinteradditiv  $\text{CaF}_2$  ergibt sich eine weitere mögliche Verbesserungsmöglichkeit der transparenten Eigenschaften der Proben [90].

### ***Zusammenfassung und Ausblick***

---

Ein relevanter Parameter, der bei den bisherigen Untersuchungen konstant gehalten wurde und sicherlich weiter untersucht werden müsste, ist die jeweilige Abkühlrate der Sinterversuche. Als konstanter Parameter wurde die natürliche Abkühlung (2-20 K / min) angewendet. Die Zeitspanne während die jeweilige Probe abkühlt, kann explizit Einfluss auf die Gefügestruktur nehmen [79]. Eine zu schnelle Abkühlung führt z.B. zu einer Rissbildung innerhalb der Probe. Eine zu langsame Abkühlung bietet der Probe die Gelegenheit zu vermehrtem Kornwachstum, was sich durchaus negativ auf die transparente Eigenschaft einer Probe auswirken kann.

## 10. Literatur

- [1] G. Hör, "Positronen-Emissions-Tomographie (PET) Von der Forschung bis zur Klinik," *Deutsches Ärzteblatt*, Band. **25/26**, S. A11883-A11891, 1993.
- [2] T. M. Buzug, *Einführung in die Computertomographie: Mathematisch-physikalische Grundlagen der Bildrekonstruktion*. Heidelberg, Berlin, New York: Springer, 2002.
- [3] W. A. Kalender, *Computertomographie. Grundlagen, Gerätetechnologie, Bildqualität, Anwendungen*. Erlangen: Publicis Corporate Publishing, 2006.
- [4] G. Hör und P. Mantaka, "Application of PET in clinical oncology.," *Radionuclides for Oncology.*, S. 107-111, 1998.
- [5] G. L. Brownell, A. L. Kaireto, und M. Swartz, "Positron emission tomography in oncology," *Seminars in Nuclear Medicine*, Band. **15**, S. 201-209, 1985.
- [6] M. M. Ter-Pogossian und H. N. Wagner, "A new look at the cyclotron for making short-lived isotopes," *Seminars in Nuclear Medicine*, Band. **28**, S. 202-212, 1998.
- [7] G. Mosca und A. P. Tipler, *Physik*. Heidelberg: Elsevier, Spektrum Verlag, 2004.
- [8] H. Herzog, A. Terstegge, S. Weber, R. Engels, R. Reinartz, P. Reinhart, F. Rongen, H. W. Müller Gartner, und H. Halling, "The KFA Tier-PET: A flexible PET-detector system for laboratory animals," *Journal of Nuclear Medicine*, Band. **38**, S. 848-848, 1997.
- [9] B. Warburg, "The metabolism of cancer cells," *Biochemische Zeitschrift*, Band. **152**, S. 129-169, 1924.
- [10] <http://www.scq.ubc.ca/looking-inside-the-human-body-using-positrons/>.
- [11] M. Bedford und M. N. Maisey, "Requirements for clinical PET: Comparisons within Europe," *European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging*, Band. **31**, S. 208-221, 2004.
- [12] R. Baum, "PET in der Onkologie-aktueller Stand," *Der Nuklearmediziner*, Band. **4**, S. 214-334, 2004.
- [13] R. G. Evens, B. A. Siegel, M. J. Welch, und M. M. Terpogossian, "Cost Analyses of Positron Emission Tomography for Clinical Use," *American Journal of Roentgenology*, Band. **141**, S. 1073-1076, 1983.
- [14] R. Vassen und D. Stöver, "Processing and properties of nanophase ceramics," *Journal of Materials Processing Technology*, Band. **93**, S. 77-84, 1999.



## *Literatur*

---

- [15] R. Vassen, "Densification and grain growth of nano-phase ceramics," *Cfi-Ceramic Forum International*, Band. **76**, S. 19-22, 1999.
- [16] H. Gleiter, "Nanostructured Materials," *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures*, Band. **233**, S. 3-35, 1993.
- [17] A. Krell, E. Pippel, J. Woltersdorf, und W. Burger, "Subcritical crack growth in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with submicron grain size," *Journal of the European Ceramic Society*, Band. **23**, S. 81-89, 2003.
- [18] A. Krell und H. W. Ma, "Sintering transparent and other sub-mu m alumina: The right powder," *Cfi-Ceramic Forum International*, Band. **80**, S. E41-E45, 2003.
- [19] J. Binner, K. Annapoorani, A. Paul, I. Santacruz, und B. Vaidhyanathan, "Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, Band. **28**, S. 973-977, 2008.
- [20] E. Rutherford und H. Geiger, "An electrical method of counting the number of alpha-particles from radio-active substances.," *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, Band. **81**, S. 141-161, 1908.
- [21] S. E. Derenzo, M. J. Weber, W. E. Bourret-Courchesne, und M. K. Klittenberg, "The quest for the ideal inorganic scintillator," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, Band. **505**, S. 111-117, 2003.
- [22] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, 3. Weinheim, Berlin: Wiley, 2002.
- [23] K.Kleinknecht, *Detektoren für Teilchenstrahlung*, 4.Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2008.
- [24] F. R. Wrenn, M. L. Good, und P. Handler, "The Use of Positron-Emitting Radioisotopes for the Localization of Brain Tumors," *Science*, Band. **113**, S. 525-527, 1951.
- [25] G. Hevesy, "The absorption and translocation of lead by plants. A contribution to the application of the method of radioactive indicators in the investigation of the change of substance in plants.," *Biochemical Journal*, Band. **17**, S. 439-445, 1923.
- [26] [http://www.csulb.edu/~cwallis/482/petscan/pet\\_lab.html](http://www.csulb.edu/~cwallis/482/petscan/pet_lab.html).
- [27] [http://www.sofie-biosciences.com/images/principles\\_of\\_pet.gif](http://www.sofie-biosciences.com/images/principles_of_pet.gif).
- [28] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3.Auflage. Weinheim: VCH, 2004.

### *Literatur*

---

- [29] R.Nutt, "Is LSO the future of PET?," *European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging*, Band. **29**, S. 1523-1525, 2002.
- [30] M. Balcerzyk, M. Moszynski, M. Kapusta, D. Wolski, J. Pawelke, und C. L. Melcher, "YSO, LSO, GSO and LGSO. A study of energy resolution and nonproportionality," *1999 Nuclear Science Symposium - Conference Record, Vols 1-3*, S. 157-161, 1999.
- [31] P. Dorenbos, J. T. M. Dehaas, und C. W. E. Vaneijk, "Nonproportional Response of Scintillation Crystals to X-Rays and Gamma-Rays," *Radiation Measurements*, Band. **24**, S. 355-358, 1995.
- [32] W. Moses, M. J. Weber, S. E. Derenzo, D. Perry, und P. Berdahl, "Inorganic Scintillators for X- and Gamma Ray Detection," *The International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications Shanghai, China*, 1997.
- [33] V.Babin, K.Blazek, und A.Krasnikov, "Luminescence of undoped LuAG and YAG crystals," *physica status solidi (c)*, Band. **2**, S. 97-100, 2005.
- [34] D. Wisniewski, S. Tavernier, P. Dorenbos, M. Wisniewska, A. J. Wojtowicz, P. Bruyndonckx, E. van Loef, C. W. E. van Eijk, und L. A. Boatner, "VUV scintillation of LuPO<sub>4</sub>:Nd and YPO<sub>4</sub>:Nd," *Ieee Transactions on Nuclear Science*, Band. **49**, S. 937-940, 2002.
- [35] G. A. Novak und G. V. Gibbs, "Crystal Chemistry of Silicate Garnets," *American Mineralogist*, Band. **56**, S. 791-&, 1971.
- [36] E. Riedel, *moderene anorganische Chemie*, 2. Auflage. Berlin: de Gruyter, 2007.
- [37] P. Vaqueiro, M. P. C. Lopez, und M. A. L. Quintela, "Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles," *Journal of Solid State Chemistry*, Band. **126**, S. 161-168, 1996.
- [38] G. Menzer, "The crystal structure of garnets," *Zeitschrift für Kristallographie*, Band. **69**, S. 300-396, 1928.
- [39] L. Dobrzycki, E. Bulska, D. A. Pawlak, Z. Frukacz, und K. Wozniak, "Structure of YAG crystals doped/substituted with erbium and ytterbium," *Inorganic Chemistry*, Band. **43**, S. 7656-7664, 2004.
- [40] E. Zych, C. Brecher, A. J. Wojtowicz, und H. Lingertat, "Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials," *Journal of Luminescence*, Band. **75**, S. 193-203, 1997.
- [41] E. Zych, C. Brecher, und H. Lingertat, "Scintillation properties of YAG:Ce optical ceramics," *Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Insulating Materials*, Band. **239-2**, S. 257-260, 1997.

## *Literatur*

---

- [42] A. Lempicki, C. Brecher, D. Wisniewski, E. Zych, und A. J. Wojtowicz, "Lutetium aluminate: Spectroscopic and scintillation properties," *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Band. **43**, S. 1316-1320, 1996.
- [43] A. J. Wojtowicz, D. Wisniewski, A. Lempicki, und L. A. Boatner, "Scintillation mechanisms in rare earth orthophosphates," *Radiation Effects and Defects in Solids*, Band. **135**, S. 803-808, 1995.
- [44] D. H. Kang und T. Schleid, "Single crystals of La[AsO<sub>4</sub>] with monazite- and Sm[AsO<sub>4</sub>] with xenotime-type structure," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Band. **631**, S. 1799-1802, 2005.
- [45] D. H. Kang, P. Hoss, und T. Schleid, "Xenotime-type Yb[AsO<sub>4</sub>]," *Acta Crystallographica Section E - Structure Reports Online*, Band. **61**, S. I270-I272, 2005.
- [46] M.P.Pechini. United States, 1967.
- [47] C. J. Brinker, G. W. Scherer, und E. P. Roth, "Sol-[Gel]-Glass .2. Physical and Structural Evolution During Constant Heating Rate Experiments," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Band. **72**, S. 345-368, 1985.
- [48] R. C. Pullar und A. K. Bhattacharya, "Polycrystalline yttrium aluminium garnet (YAG) fibres produced from the steaming of an aqueous sol-gel precursor," *Materials Letters*, Band. **39**, S. 173-178, 1999.
- [49] S. H. Lee, S. Kochawattana, G. L. Messing, J. Q. Dumm, G. Quarles, und V. Castillo, "Solid-state reactive sintering of transparent polycrystalline Nd : YAG ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, Band. **89**, S. 1945-1950, 2006.
- [50] L. Lipinska, L. Lojko, A. Klos, S. Ganschow, R. Diduszko, W. Ryba-Romanowski, und A. Pajaczkowska, "Nanopowders and crystals in (Y<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> system: Preparation and properties," *Journal of Alloys and Compounds*, Band. **432**, S. 177-182, 2007.
- [51] X. D. Zhang, H. Liu, W. He, H. Y. Wang, X. Li, und R. I. Boughton, "Synthesis of monodisperse and spherical YAG nanopowder by a mixed solvothermal method," *Journal of Alloys and Compounds*, Band. **372**, S. 300-303, 2004.
- [52] B. Bogdanovic, I. Comakov, und L. Iliev, "Röntgenphasenanalyse eines Versatztes zur Herstellung von Keramik aus Yttrium-Granat," *Silikattechnik*, Band. **37**, S. 224-225, 1986.
- [53] U. Kolitsch, H. J. Seifert, und F. Aldinger, "Phase relationships in the system Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>," *Journal of Alloys and Compounds*, Band. **257**, S. 104-114, 1997.
- [54] U. Kolitsch, H. Seifert, und F. Aldinger, "Phase relationships in the systems RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (RE = rare earth element, Y, and Sc)," *Journal of Phase Equilibria*, Band. **19**, S. 426-433, 1998.

## *Literatur*

---

- [55] U. Kolitsch, H. J. Seifert, T. Ludwig, und F. Aldinger, "Phase equilibria and crystal chemistry in the  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  system," *Journal of Materials Research*, Band. **14**, S. 447-455, 1999.
- [56] A. N. Y. Kanke, "A Calorimetric Study of the Lanthanide Aluminum Oxides and the Lanthanide Gallium Oxides: Stability of the Perovskites and the Garnets," *Journal of Solid State Chemistry*, Band. **141**, S. 424-436, 1998.
- [57] W. Krenkel, "Verbundwerkstoffe," in *17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*. Weinheim: WILEY-VCH, 2009.
- [58] E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, und F. Castro, "Liquid phase sintering of SiC with additions of  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ ," *Journal of the European Ceramic Society*, Band. **24**, S. 2895-2903, 2004.
- [59] R. S. Roth, "Phase Equilibria Diagrams, Phase Diagrams of Ceramist.," *The American Ceramic Society Bulletin*, Band. **11**, S. 106-107, 1995.
- [60] W. Moses, S. E. Derenzo, A. Fyodorov, M. Korzhik, A. Gektin, B. Minkov, und V. Aslanov, "LuAlO<sub>3</sub>-Ce - a High-Density, High-Speed Scintillator for Gamma-Detection," *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Band. **42**, S. 275-279, 1995.
- [61] A. G. Petrosyan, K. L. Ovanesyan, G. O. Shirinyan, T. I. Butaeva, C. Pedrini, C. Dujardin, und A. Belsky, "Growth and light yield performance of dense Ce<sup>3+</sup>-doped (Lu,Y)AlO<sub>3</sub> solid solution crystals," *Journal of Crystal Growth*, Band. **211**, S. 252-256, 2000.
- [62] <http://www.keramverband.de/pic/bild54.gif>.
- [63] H. R. Maier, *Leitfaden Technische Keramik-Werkstofftechnik*, *Keramik*, 1. Auflage. Aachen: Institut für Keramische Komponenten im Maschinenbau, 1992.
- [64] W. Schulle, "Die kaltisostatische Preßformgebung in der Keramik," *Keramische Zeitschrift*, Band. **47**, S. 534-539, 1991.
- [65] D. Bortzmeyer, "Dry Pressing of Ceramic Powders," *Ceramic Processing*, S. 102-145, 1995.
- [66] G. Steinborn, "Characterisation of the dispersing properties of ceramic nanodisperse suspensions with ultrasound spectroscopy," *Chemie Ingenieur Technik*, Band. **79**, S. 257-265, 2007.
- [67] R. Telle, *Keramik*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2007.
- [68] W. Schatt, "Basic Phenomena in Structure Development," *Acta Technica Academiae Scientiarum Hungaricae*, Band. **76**, S. 39-52, 1974.
- [69] W. J. Huppmann und H. Riegger, "Modeling of Rearrangement Processes in Liquid-Phase Sintering," *Acta Metallurgica*, Band. **23**, S. 965-971, 1975.

## *Literatur*

---

- [70] H. S. H.Salmang, R.Telle, *Keramik*, 7.,vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 2006.
- [71] E. W. E. Hornbogen, Gunther Eggeler, *Werkstoffe:Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*. Heidelberg, Berlin, New York: Springer Verlag, 2006.
- [72] H. Schmalzried, "Internal Solid-State Reactions," *Physica Status Solidi B-Basic Research*, Band. **172**, S. 87-97, 1992.
- [73] H. Schmalzried, "Solid state reactions," *Solid State Phenomena*, Band. **56**, S. 13-35, 1997.
- [74] A. C. D. Chaklader, "Reactive Hot-Pressing of Aluminas," *Journal of the American Ceramic Society*, Band. **61**, S. 252-257, 1978.
- [75] R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids .1. Intermediate and Final State Diffusion Models," *Journal of Applied Physics*, Band. **32**, S. 787, 1961.
- [76] R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids .2. Experimental Test of Duffusion Models in Powder Compacts," *Journal of Applied Physics*, Band. **32**, S. 793, 1961.
- [77] R. L. Coble, "Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces," *Journal of Applied Physics*, Band. **41**, S. 4798, 1970.
- [78] M. Mayo, "Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles," *Intern. Mater. Rev.*, Band. **41**, S. 85-115, 1996.
- [79] R. Raj, G. Rixecker, und M. Valentinotti, "A phenomenological model (and experiments) for liquid phase sintering," *Metallurgical and Materials Transactions A - Physical Metallurgy and Materials Science*, Band. **38A**, S. 628-637, 2007.
- [80] F. Alves, "Flash stress annealings in nanocrystalline alloys for new inductive components," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Band. **226**, S. 1490-1492, 2001.
- [81] J. Y. Ying, M. J. Mayo, Y. M. Chiang, und L. T. Kabacoff, "Proceedings of the Symposium on Engineering of Nanostructured Materials," *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, Band. **204**, S. 9-12, 1995.
- [82] A. Ikesue, K. Yoshida, T. Yamamoto, und I. Yamaga, "Optical scattering centers in polycrystalline Nd:YAG laser," *Journal of the American Ceramic Society*, Band. **80**, S. 1517-1522, 1997.
- [83] A. Maitre, C. Salle, R. Boulesteix, J. F. Baumard, und Y. Rabinovitch, "Effect of silica on the reactive sintering of polycrystalline Nd:YAG ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, Band. **91**, S. 406-413, 2008.

## *Literatur*

---

- [84] R. Boulesteix, A. Maitre, J. F. Baumard, Y. Rabinovitch, C. Salle, S. Weber, und A. Kilo, "The effect of silica doping on neodymium diffusion in yttrium aluminum garnet ceramics: implications for sintering mechanisms," *Journal of the European Ceramic Society*, Band. **29**, S. 2517-2526, 2009.
- [85] A. Krell, T. Hutzler, und J. Klimke, "Transparent ceramics for structural applications: Part 2: Fields of applications," *Cfi-Ceramic Forum International*, Band. **84**, S. E50-E56, 2007.
- [86] A. Krell, T. Hutzler, und J. Klimke, "Transparent ceramics for structural applications: Part1: Physics of light transmission and technological consequences," *Cfi-Ceramic Forum International*, Band. **84**, S. E41-E50, 2007.
- [87] R. Apetz und M. P. B. van Bruggen, "Transparent alumina: A light-scattering model," *Journal of the American Ceramic Society*, Band. **86**, S. 480-486, 2003.
- [88] C. Greskovich und S. Duclos, "Ceramic scintillators," *Annual Review of Materials Science*, Band. **27**, S. 69-88, 1997.
- [89] L. Rayleigh, "The origin of the prismatic colours.," *Philosophical Magazine*, Band. **10**, S. 401-407, 1905.
- [90] A. N. Trofimov und M. V. Zamoryanskaya, "Characterization of radiative centers in wide-band-gap materials by local cathodoluminescence by the example of europium-doped YAG," *Journal of Surface Investigation,-X-Ray Synchrotron and Neutron Techniques*, Band. **3**, S. 15-20, 2009.
- [91] L. Reimer und G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*, 2. Auflage ed. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1977.
- [92] H. E. Exner und H. P. Hougardy, "Einführung in die Quantitative Gefügeanalyse," in *DGM*, Auflage: Informationsgesellschaft Verlag, 1986.
- [93] R. H. C. Bernhardt, *Die Partikelgrößenanalyse und ihre Apparaturen*, in `Das Keramiker Jahrbuch 1998`. Wiesbaden, Berlin, Germany: H. Reh, Bauverlag, 1997.
- [94] Benutzer-Handbuch, *Laser Particle Sizer Analysette 22*: Fritsch Laborgeräte GmbH, 1994.
- [95] M. Zarzecka, M. M. Bucko, J. Brzezinska-Miecznik, und K. Haberko, "YAG powder synthesis by the modified citrate process," *Journal of the European Ceramic Society*, Band. **27**, S. 593-597, 2007.
- [96] M. Harada und M. Goto, "Synthesis of Y-Al-O compounds by a polymer complex method," *Journal of Alloys and Compounds*, Band. **408**, S. 1193-1195, 2006.

## *Literatur*

---

- [97] D. Klimm, S. Ganschow, A. Pajaczowska, und L. Lipinska, "On the solubility of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, Band. **436**, S. 204-208, 2007.
- [98] Z. P. Shao, G. X. Xiong, H. Dong, W. H. Yang, und L. W. Lin, "Synthesis, oxygen permeation study and membrane performance of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3 - \delta$ -oxygen-permeable dense ceramic reactor for partial oxidation of methane to syngas," *Separation and Purification Technology*, Band. **25**, S. 97-116, 2001.
- [99] J. Cerda, J. Arbiol, R. Diaz, G. Dezanneau, und J. R. Morante, "Synthesis of perovskite-type  $\text{BaSnO}_3$  particles obtained by a new simple wet chemical route based on a sol-gel process," *Materials Letters*, Band. **56**, S. 131-136, 2002.
- [100] G. Dezanneau, A. Sin, H. Roussel, H. Vincent, und M. Audier, "Synthesis and characterisation of  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  +/-delta nanopowders prepared by acrylamide polymerisation," *Solid State Communications*, Band. **121**, S. 133-137, 2002.
- [101] X. Ma, "Bismuth and aluminum substituted dysprosium iron garnet film prepared by a modified Pechini process," *Journal of Materials Science Letters*, S. 1903-1904, 1999.
- [102] P. Kurzweil und P. Scheipers, *Chemie, Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*, 7., vollst. überarb. u. erw. Aufl. VIII. Stuttgart: Vieweg, 2005.
- [103] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, und V. Huch, "Low temperature synthesis of nanocrystalline  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) and Ce-doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  via different sol-gel methods," *Journal of Materials Chemistry*, Band. **9**, S. 3069-3079, 1999.
- [104] F. Lanzerath, D. Buca, H. Trinkaus, M. Goryll, S. Mantl, J. Knoch, U. Breuer, W. Skorupa, und B. Ghyselen, "Boron activation and diffusion in silicon and strained silicon-on-insulator by rapid thermal and flash lamp annealings," *Journal of Applied Physics*, Band. **104**, S. 143-148, 2008.
- [105] L. Muresan, E. J. Popovici, F. Imre-Lucaci, R. Grecu, und E. Indrea, "Studies on  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphor with different particle size prepared by wet chemical method," *Journal of Alloys and Compounds*, Band. **483**, S. 346-349, 2009.
- [106] M. Stefan, E. J. Popovici, I. Baldea, R. Grecu, und E. Indrea, "Influence of Preparative Conditions on Optical and Morfo-structural Properties of Zinc Sulphide Thin Films," *Revista De Chimie*, Band. **60**, S. 342-346, 2009.
- [107] E. J. Popovici, L. Muresan, H. Amalia, E. Indrea, und M. Vasilescu, "Synthesis and characterisation of europium activated yttrium oxide fine powders," *Journal of Alloys and Compounds*, Band. **434**, S. 809-812, 2007.

## *Literatur*

---

- [108] C. Q. Li, H. B. Zuo, M. F. Zhang, J. C. Han, und S. H. Meng, "Analysis of grain boundary of oversintered  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ceramics," *Rare Metal Materials and Engineering*, Band. **36**, S. 442-445, 2007.
- [109] C. Q. Li, H. B. Zuo, M. F. Zhang, J. C. Han, und S. H. Meng, "Fabrication of transparent YAG ceramics by traditional solid-state-reaction method," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Band. **17**, S. 148-153, 2007.
- [110] <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?IA=DE2007001364&WO=2008022614&DISPLAY=DESC>.
- [111] R. A. Thompson, "Mechanics of powder pressing.," *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, Band. **60**, S. 237-251, 1981.
- [112] A. Ikesue, I. Furusato, und K. Kamata, "Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method," *Journal of the American Ceramic Society*, Band. **78**, S. 225-228, 1995.
- [113] A. Ikesue und K. Kamata, "Role of Si on Nd Solid-Solution of YAG Ceramics," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Band. **103**, S. 489-493, 1995.
- [114] R. Boulesteix, A. Maitre, J. F. Baumard, C. Salle, und Y. Rabinovitch, "Mechanism of the liquid-phase sintering for Nd:YAG ceramics," *Optical Materials*, Band. **31**, S. 711-715, 2009.
- [115] R. C. Pullar, M. D. Taylor, und A. K. Bhattacharya, "The sintering behaviour, mechanical properties and creep resistance of aligned polycrystalline yttrium aluminium garnet (YAG) fibres, produced from an aqueous sol-gel precursor," *Journal of the European Ceramic Society*, Band. **19**, S. 1747-1758, 1999.
- [116] D. A. Hirschfeld, T. K. Li, und D. M. Liu, "Processing of porous oxide ceramics," *Porous Ceramic Materials*, Band. **115**, S. 65-79, 1996.
- [117] K. Nagashio, J. Sasaki, und K. Kuribayashi, "Phase selection in undercooled  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  melt," *Materials Transactions*, Band. **45**, S. 2723-2727, 2004.
- [118] V. Naglieri, P. Palmero, und L. Montanaro, "Preparation and characterization of alumina-doped powders for the design of multi-phasic nano-microcomposites," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Band. **97**, S. 231-237, 2009.
- [119] M. Nishi, S. Tanabe, K. Fujita, K. Hirao, und G. Pezzotti, "Phase-selective cathodoluminescence spectroscopy of Er : YAG glass-ceramics," *Solid State Communications*, Band. **132**, S. 19-23, 2004.
- [120] P. Psuja, D. Hreniak, und W. Strek, "Low-voltage cathodoluminescence properties of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Tb}^{3+}$  nanopowders," *Journal of Alloys and Compounds*, Band. **451**, S. 571-574, 2008.



### *Literatur*

---

- [121] D. Hreniak, M. Bettinelli, A. Speghini, A. Lukowiak, P. Gluchowski, und R. Wiglusz, "The f-f Emission of  $\text{Pr}^{3+}$  Ion as an Optical Probe for the Structural Properties of YAG Nanoceramics," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Band. **9**, S. 6315-6319, 2009.
- [122] Z. Chen, J. Li, J. Xu, und Z. Hu, "Fabrication of YAG transparent ceramics by two-step sintering," *Ceramics International*, Band. **34**, S. 1709-1712, 2008.
- [123] Q. X. Meng, B. Y. Liang, H. Y. Li, C. H. Su, und S. Z. Jin, "Fabrication of transparent Nd:YAG ceramics by vacuum sintering with  $\text{CaF}_2$  and TEOS additives," *Materials Science and Technology*, Band. **25**, S. 1062-1064, 2009.
- [124] A. M. Zaitsev, "Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond," *Physical Review B*, Band. **61**, S. 12909-12922, 2000.
- [125] K. Rajesh, B. Sivakumar, P. Krishn, F. Pillai, P. Mukundana, G. K. Warriar, und V. R. Nair, "Synthesis of nanocrystalline lanthanum phosphate for low temperature densification to monazite ceramics," *Materials Letters*, Band. **58**, S. 1687-1691, 2004.
- [126] K. Rozenburg, I. E. Reimanis, H. J. Kleebe, und R. L. Cook, "Chemical interaction between LiF and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel during sintering," *Journal of the American Ceramic Society*, Band. **90**, S. 2038-2042, 2007.
- [127] L. Wen, X. Sun, Z. Xiu, S. Chen, und C. Tsai, "Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of transparent YAG ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, Band. **24**, S. 2681-2688, 2004.
- [128] T. Yanagida, A. Yoshikawa, A. Ikesue, K. Kamada, und Y. Yokota, "Basic Properties of Ceramic Pr:LuAG Scintillators," *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Band. **56**, S. 2955-2959, 2009.
- [129] M. Dahms, *Metallische Werkstoffe*, 8., erweiterte Auflage. Stuttgart: Vieweg+Teubner, 2008.
- [130] H. S. M. Pohl, "Dispersion and deagglomeration of nanoparticles in aqueous solutions," in *Partec*, 2004.



## Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Forschungszentrum Jülich GmbH (Institut für Energieforschung, IEF-1).

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Detlev Stöver für die Aufnahme als Doktorand an seinem Institut, die kompetente Betreuung und die Übernahme des Hauptreferenten. Bei Prof. Dr. Robert Vaßen möchte ich mich für die Übernahme des Co-Referenten bedanken.

Für die freundliche Übernahme des Vorsitz bedanke ich mich bei Prof. Dr. Marko Koch.

Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Frank Tietz für die ausgezeichnete Betreuung bedanken. Die zahlreichen Diskussionen und hilfreichen Anregungen, sein ausgezeichnetes Fachwissen und sein schnelles Auffassungsvermögen haben maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Außerdem möchte ich mich für die kritische und konstruktive Durchsicht des Manuskripts bedanken.

Ein Dankeschön geht auch an Dr. Hans-Peter Buchkremer für das Interesse an meiner Arbeit und für seine Hilfestellungen. Dr. Willi Meulenberg danke ich für seine wertvollen und nützlichen Tipps die er mir vor allem immer nach den jeweiligen Bundesliga-Spieltagen gegeben hat. Dr. Stefan Baumann danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und für seine Verbindungen zur RWTH Aachen die er mir ermöglicht hatte.

Ein großes Dankeschön geht an Helen Menges und Dr. Rohini Wandekar für die zahlreichen Diskussionen und Hilfestellungen bezüglich Sinter- und Pressversuche. Ein besonderes Dankeschön geht an Helen Menges für die Durchführung meiner Experimente am Vakuumsinterofen. Vielmehr möchte ich mich bei Dr. Tim van Gestel für die Zusammenarbeit im Bereich der Modifizierung der Sol-Gel-Syntheseroute bedanken.

Bei Volker Bader und Jochen Rippahn bedanke ich mich für Unterstützung der Sinterversuche. Ein herzlicher Dank geht auch an die Arbeitsgruppe von Herren Dr. Werner Fischer. Hier danke ich Mark Kappertz für seine ewige Hilfsbereitschaft zur Präparation jeglicher Proben in der Metallographie. Mirko Ziegner und Dr. Werner Fischer danke ich für die reibungslose Unterstützung bei der Röntgenanalyse meiner Proben. Außerdem möchte ich mich bei Herren Dr. Fischer für seine konstruktive

Kritik und vor allem für seine Resonanz zu meinen Quartalsberichten bedanken. Frau Dr. Sebold danke ich für die elektromikroskopischen Aufnahmen.

Nicht weniger möchte ich mich bei Berthold Coenen, Stephan Heinz, Ralf Kauert, Gerd Mattonet, Fred Öllers und Tobias Offermanns für die technische Unterstützung, bei Marie-Theres Gerhards und Andrea Hilgers für die thermischen Analysen, bei Nicole Adels und Siegrid Schwarz-Lüdtke für die Korngrößenanalyse, bei Michaela Andreas und Marian Kampel für die Unterstützung bei der Pulversynthese und deren Weiterverarbeitung bedanken.

Marlene Pionke, Marianne Meyer, Vicky Rostin, Hannelore Rüther und Stefan Weisz danke ich für die Hilfestellung bei organisatorischen Belangen, Hiltrud Moitroux für die Unterstützung bei fotografischen Arbeiten und Stephan Gießen, Frank Weidler und Björn Lambertz für ihre schnellen und erfolgreichen Lösungen bei allen Problemen rund um den Computer.

Für die Einarbeitung im Institut möchte ich mich bei Oskar Bin-Hassan, Jean-Bernard Bouche und bei Dr. Thomas Kiefer bedanken.

Meinen Bürokollegen Jochen Ripphahn, Kiriaki Portulidou, Jörn Faul und Robert Dörre danke ich herzlich für die gemeinsame Zeit im Büro, für die vielen fachlichen und oft auch weniger fachlichen Diskussionen.

Außerdem bedanke ich mich bei der „coolen“ Essensgruppe die aus Felix Hauler, Katharina Brands, Raphael Berhane, Xabier Montero, Feng Han und Andreas Hospach bestand. Die zahlreichen fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen und immer wieder kehrenden Themen werden uns noch lange prägen.

Ein herzliches Dankeschön geht an Oskar Bin-Hassan für all` seine Unterstützung in jeglichen Problematiken wissenschaftlicher oder auch privater Natur.

Ein besonderer Dank geht an Felix Hauler, der trotz des eigenen Zusammenschreibens seiner Dissertation sich die Zeit genommen hat, die vorliegende Arbeit Korrektur zu lesen.

Desweiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des IEF-1 bedanken.

Auch wenn ich namentlich nicht alle erwähnen kann, so danke ich trotzdem allen Kolleginnen und Kollegen für die kompetente Unterstützung, die vielen konstruktiven Diskussionen und einfach dafür, dass ich mich unter Euch sehr wohlfühlt habe.

Auch außerhalb des IEF-1 habe ich Unterstützung erfahren. Dabei möchte ich mich bei Dr. Reinhard Carius und Dr. Karsten Bittkau vom IEF-5 für die freundliche Unterstützung bei den Transmissionsmessungen bedanken.

Ein großes Dankeschön geht auch an die Herrschaften, die im Rahmen des EU-Projekts (STRING) mit mir im wissenschaftlichen Austausch standen. Vielen Dank an: Prof. Dr. Cees Ronda, Prof. Dr. Andries Meijerink, Henk Vavloed, Wouter Schrama, Dr. Wen-Tian Fu, Dr. Adolpho Speghini, Dr. Marco Bettinelli, Dr. Gino Mariotto und Dr. Andrea Barbieri.

Zum Gelingen dieser Arbeit hat auch ganz entscheidend mein privates Umfeld beigetragen.

Hier möchte ich mich bei meiner Frau Giti für Ihre grandiose Unterstützung in all` den stressigen Situationen bedanken. Ein großer Dank geht auch an meine Eltern, Sima und Wazir Karim. Zu guter letzt danke ich meiner ganzen Familie für Ihre Unterstützung.

**Vielen Dank.**

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**  
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**  
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages  
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**  
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**  
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**  
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**  
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten  
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**  
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten  
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**  
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages  
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**  
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**  
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages  
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**  
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**  
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**  
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages  
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**  
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**  
**Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal**  
**SYNTHESIS REPORT**  
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages  
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**  
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages  
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**  
Results of a bilateral German-Turkish Research Project  
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages  
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**  
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.  
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**  
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**  
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages  
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**  
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**  
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs  
Final Report  
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages  
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**  
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten  
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**  
von M. Müller (2008), 207 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**  
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten  
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**  
(2009), ca. 230 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**  
by J. Toscano (2009), 168 pages  
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**  
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-557-9



30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**  
von S. Zügner (2009), 136 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**  
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),  
Getr. Pag.  
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**  
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**  
by M. Mitri (2009), IV, 128 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohle-befeuerten Kombikraftwerken**  
von M. Müller (2009), 155 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**  
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**  
von M. Ettler (2009), 138 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**  
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**  
von T. Kirchartz (2009), IV, 198 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**  
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI Seiten  
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**  
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**  
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**  
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten  
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**  
by A. J. Ellett (2009), 176 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**  
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**  
(2009), 217 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**  
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten  
(2009), xi, 202 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of <sup>14</sup>C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**  
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO<sub>2</sub> - Einsparpotenziale bis 2030**  
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**  
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-591-3
  
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**  
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-592-0
  
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**  
**Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft**  
von T. Feck (2009), 180 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-593-7
  
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**  
by T. Hohaus (2009), 156 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-596-8
  
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**  
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-599-9
  
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**  
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii Seiten  
ISBN: 978-3-89336-603-3
  
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**  
von S. K. Karim (2010), VI, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-610-1





**Energie & Umwelt / Energy & Environment**  
**Band / Volume 55**  
**ISBN 978-3-89336-610-1**

